

Polymerbeschichtung und Funktionalisierung nanokristalliner Oxide in der Gasphase

Dem Fachbereich
Material- und Geowissenschaften
der
Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Michael Schallehn

aus Oldenburg

genehmigt vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

Referent:	Prof. Dr. Horst Hahn
Korreferent:	Prof. Dr. Wolfram Jaegermann
Tag der Abgabe:	18.06.03
Tag der mündlichen Prüfung:	01.09.03

Darmstadt 2003

D 17

Inhalt

1	Einleitung	5
2	Literaturüberblick	9
2.1	Physikalische Herstellungsmethoden	12
2.2	Chemische Herstellungsmethoden	18
2.3	Ex-situ Ansätze	31
2.4	Vergleich der Methoden	34
3	Charakterisierungsmethoden	37
3.1	Profilometrie	37
3.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	37
3.3	Röntgendiffraktometrie (XRD)	38
3.4	Stickstoffadsorption (BET)	39
3.5	Fourier-Transform Infrarotspektroskopie (FTIR)	42
3.6	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	42
3.7	Dynamische Lichtstreuung	44
3.8	Massenspektrometrie	45
4	Grundlagen der Plasmapolymerisation	47
4.1	Plasmapolymerisation	47
4.2	Plasmen der Plasmapolymerisation	48
4.3	Mechanismen der Plasmapolymerisation	48
4.4	Parameter der Plasmapolymerisation	51
4.5	Eigenschaften von Plasmapolymere	54

	Inhalt
4.6	Anwendungen von Plasmapolymere
4.7	Gepulste Plasmapolymere
5	Chemische Gasphasensynthese (CVS)
6	Experimenteller Aufbau
6.1	Grundsätzliche Überlegungen
6.2	Vorgaben des CVS-Prozesses
6.3	Aufbau des Plasmamoduls
6.4	Auswahl des Precursors und der Monomere
6.5	Aufbau des Beschichtungsreaktors
7	Synthese von nanokristallinem Zirkondioxid
7.1	Versuchsdurchführung
7.2	Ergebnisse
7.3	Zusammenfassung
8	Beschichtung des ZrO_2 mit den Precursor-Nebenprodukten
8.1	Beschichtung von Substraten mit Isobuten und tert-Butanol
8.2	Beschichtung der ZrO_2 -Nanopartikel mit den Nebenprodukten
8.3	Diskussion und Zusammenfassung
9	Beschichtung von ZrO_2 mit Acetylen
9.1	Beschichtung von Substraten mit Acetylen
9.2	Beschichtung der ZrO_2 -Nanopartikel mit Acetylen
9.3	Weitere Reaktionen mit der Acetylen-Beschichtung
9.4	Diskussion und Zusammenfassung

	Inhalt
10 Massenspektrometrie von Isobuten, tert-Butanol und Acetylen	119
10.1 Versuchsaufbau	119
10.2 Ergebnisse	120
11 Beschichtung von ZrO₂ mit Maleinsäureanhydrid	127
11.1 Beschichtung von Substraten mit Maleinsäureanhydrid	127
11.2 Beschichtung der ZrO ₂ -Nanopartikel mit Maleinsäureanhydrid	130
11.3 Weitere Reaktion mit dem Maleinsäureanhydrid	138
11.4 Diskussion und Zusammenfassung	140
12 Behandlung von ZrO₂ mit Allylamin	143
12.1 Beschichtung von Substraten mit Allylamin	143
12.2 Behandlung der ZrO ₂ -Nanopartikel mit Allylamin	145
12.3 Diskussion und Zusammenfassung	149
13 Beschichtung von ZrO₂ mit Hexafluorxylo	151
13.1 Beschichtung von Substraten mit Hexafluorxylo	151
13.2 Beschichtung der ZrO ₂ -Nanopartikel mit Hexafluorxylo	154
14 Verarbeitung der beschichteten Nanopartikel	161
14.1 Pressen	161
14.2 Einarbeitung in Polymere	164
15 Zusammenfassung und Ausblick	169
16 Literaturverzeichnis	173
17 Abkürzungsverzeichnis	185
18 Symbolverzeichnis	186

1 Einleitung

Die speziellen Eigenschaften von Teilchen, die nur wenige Nanometer groß sind, werden schon seit Jahrhunderten genutzt. Beispielsweise wird die leuchtend rote Farbe des Rubinglases durch Goldnanopartikel hervorgerufen, die im Glas feinst verteilt vorliegen. Auch der industriell verwendete Ruß besteht aus nur wenigen Nanometer großen Kohlenstoffteilchen. In der Kolloidchemie werden seit Beginn des 20. Jahrhunderts die Eigenschaften von nanopartikulären Dispersionen erforscht. Nanopartikel und nanoskalare Systeme sind also schon seit langem bekannt, und die speziellen Effekte, die diese Stoffe auszeichnen, werden vielfältig genutzt. Allerdings ist es lange Zeit nicht möglich gewesen, Nanopartikel gezielt zu charakterisieren und in geeigneter Form abzubilden.

Diese Situation hat sich mit Beginn der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts schlagartig verändert. Nahezu gleichzeitig ist es zu mehreren neuen Entwicklungen sowohl auf analytischem Gebiet als auch bei der Herstellung neuer Materialien gekommen. Durch die Erfindung des Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskops im Jahre 1981 durch Binnig und Rohrer ist es zum ersten Mal möglich gewesen, Nanostrukturen und sogar einzelne Atome auf Oberflächen sichtbar zu machen. Für die Darstellung von Nanopartikeln noch entscheidender sind die Fortschritte, die zur gleichen Zeit im Bereich der Elektronenmikroskopie erzielt worden sind. Mit Hilfe des hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskops gelingt die Abbildung der Nanopartikel, die exakte Größe und der kristalline Aufbau werden sichtbar.

In dieser Zeit ist es auch zu der Entdeckung neuer Kohlenstoffmodifikationen gekommen, wie den Fullerenen 1985 durch Kroto, Curl und Smalley und den Carbon Nanotubes 1991 durch Iijima. Weiterhin hat die Miniaturisierung in der Mikroelektronik inzwischen Linienbreiten, also kleinste Strukturen auf den Siliziumchips, von 1-2 μm erreicht. Das zeigt, wie für Weiter- und Neuentwicklungen die Verbesserung bestehender und die Erfindung neuer Analysemethoden erforderlich ist. Auf der anderen Seite haben die verbesserten Methoden auch bei der Entwicklung und Charakterisierung nanokristalliner Materialien neue Perspektiven eröffnet.

So ist angespornt durch die neuen analytischen Möglichkeiten verstärkt damit begonnen worden, die verschiedensten nanokristallinen Partikel, metallisch oder keramisch, gezielt herzustellen und zu charakterisieren. Grundlegende Arbeiten auf diesem Gebiet stammen vor allem von Gleiter, der auch den Begriff „nanokristalline Materialien“ geprägt hat, mit dem Feststoffe bezeichnet werden, die aus einzelnen kristallinen Nanopartikeln bestehen [Gleiter 1989, 1992]. Durch diese Arbeiten ist klar geworden, dass die Eigenschaften von

Nanopartikeln vor allem dadurch bestimmt sind, dass sich aufgrund des geringen Teilchendurchmessers ein hoher Anteil aller Atome an der Grenzfläche des Partikels befindet. Daraus resultieren kurze Diffusionswege, die zum Beispiel für deutlich niedrigere Sintertemperaturen der Nanopartikel sorgen [Siegel 1988]. Weiterhin treten bei Nanopartikeln besondere physikalische und chemische Effekte auf, die bei makroskopischen Teilchen nicht zu finden sind [Gleiter 1992]. So werden ferromagnetische Eisenoxid-Nanopartikel ab einem Durchmesser von etwa 50 nm superparamagnetisch, ein magnetischer Zustand, der nur bei Nanopartikeln vorkommt [z.B. Vollath 1995]. Eine Änderung der optischen Eigenschaften lässt sich bei Titandioxid feststellen. Mit einer Teilchengröße von 200 nm sorgt es noch für die weiße Färbung und gute Deckung in Dispersionsfarben, ab einer Partikelgröße von 20 nm ist das Material optisch transparent, absorbiert aber immer noch im ultravioletten Bereich und findet daher als transparenter UV-Schutz eine Anwendung.

Aufgrund dieser Erkenntnisse ist es vor allem in den USA und Europa zu Gründungen einiger Unternehmen gekommen, die in der Lage sind, neue keramische Nanopartikel (also nicht SiO_2 oder Ruß) in industriellen Maßstäben zu fertigen. Allerdings hat sich gezeigt, dass für viele potenzielle Anwendungen unbehandelte keramische Nanopartikel nicht ohne weiteres einsetzbar sind. Der hohe spezifische Anteil der Oberflächen der Nanopartikel, der für viele Nanoeffekte verantwortlich ist, sorgt auch für einen gravierenden Nachteil dieser Strukturen. Nanopartikel neigen zur Agglomeration. Durch die Agglomeration der Partikel in Dispersionen gehen häufig die nanospezifischen Eigenschaften verloren. So werden Agglomerate von TiO_2 -Nanopartikeln wieder sichtbar, wenn sie eine kritische Größe überschreiten, da die Lichtstreuung an den Agglomeraten abläuft. Um im sichtbaren Bereich vollkommen transparente Verteilungen nanokristalliner Teilchen in flüssigen (Dispersionen) und festen Medien (Polymer-Nanokomposite) zu erhalten, muss die Agglomeration verhindert werden. Bei der Herstellung von Keramiken aus unbehandelten Nanopartikeln kommt es während des Sinterns zu einem starken Kornwachstum, durch das die Nanokristallinität verloren geht.

Agglomeration und Kornwachstum lassen sich durch eine Beschichtung der Nanopartikel verhindern. Werden keramische Nanopartikel mit einem Material beschichtet, das mit dem Material des Kerns nicht mischbar ist, kann das Kornwachstum weitgehend unterdrückt werden [Srđić 2001]. Eine Modifizierung der Partikeloberfläche mit organischen Molekülen wie Tensiden sorgt dafür, dass die Nanopartikel bei moderaten Temperaturen nicht agglomerieren. Durch die Beschichtung der Partikel können auch die Oberflächeneigenschaften so eingestellt werden, dass sich die Partikel in verschiedenen Matrices dispergieren lassen. Auf diese Weise werden zum Beispiel die sogenannten Ferrofluide (magnetische Flüssigkeiten) hergestellt, bei denen superparamagnetische

Ferrit-Nanopartikel in flüssigen Medien dispergiert werden. Die Modifizierung der Ferrit-Nanopartikel ist dabei so stabil, dass eine Agglomeration der Partikel über einen Zeitraum von mehreren Jahren verhindert werden kann und so das Ferrofluid einsetzbar bleibt.

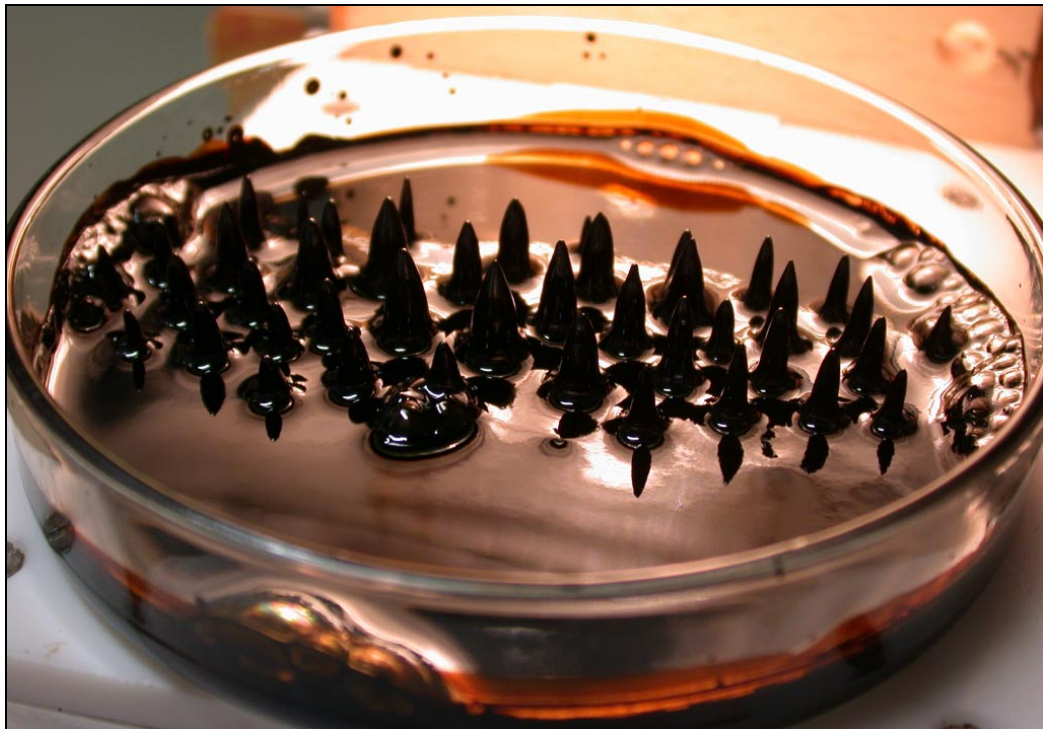


Abbildung 1.1: Ferrofluid mit den charakteristischen Rosensweig-Stacheln verursacht durch ein Magnetfeld

Im Bereich der oxidkeramischen Nanopartikel konkurrieren zwei Synthesewege: die Herstellung über die flüssige Phase und die Gasphasensynthese. Eine Beschichtung der Nanopartikel lässt sich auf einfache Weise bei der Synthese der Partikel in der Flüssigphase realisieren. Hier werden durch herkömmliche chemische Reaktionen die Tenside mit den Oberflächenhydroxylgruppen verbunden. Dieser Prozess verfügt allerdings über mehrere spezifische Nachteile. So müssen Synthese und Oberflächenmodifizierung häufig in verschiedenen Lösemitteln durchgeführt werden. Sind die hergestellten Oxide nicht kristallin, müssen diese noch in einem Zwischenschritt durch ein Hydrothermalverfahren kristallisiert werden.

Diese Probleme treten bei der Gasphasensynthese nicht auf, allerdings ist eine Beschichtung schwieriger zu realisieren. Eine keramische Beschichtung kann durch eine aufeinander folgende Anordnung von zwei identischen Reaktoren erfolgen, wobei die Partikel im ersten Reaktor hergestellt und im zweiten beschichtet werden. Eine Polymerbeschichtung der Nanopartikel lässt sich dagegen quasi ausschließlich durch die Verwendung eines Niedertemperaturplasmas erzielen [Vollath 1998b, Schallehn 2003]. Der große Vorteil der Gasphasenroute liegt darin, dass die Nanopartikel in einem einstufigen Prozess hergestellt und in-situ beschichtet werden. Bei entsprechend geringer

Teilchenkonzentration in der Gasphase kann die Agglomeration der Nanopartikel im Syntheseschritt weitgehend unterdrückt werden, so dass individuelle Nanopartikel beschichtet werden können.

Die Plasmapolymersisation hat in den letzten Jahren im Bereich der Abscheidung von Schichten auf Substraten durch den Einsatz von gepulsten Plasmen enorme Fortschritte erzielt, indem der chemische Aufbau der Polymerschichten durch die Plasmaparameter gezielt beeinflusst wird [Evenson 2000; Schönherr 2000]. Diese Ergebnisse werden in dieser Arbeit zum ersten Mal bei der Beschichtung von Nanopartikeln angewendet, um auch den Aufbau der Polymerschichten um die Nanopartikel gezielt anpassen und beeinflussen zu können. Dadurch lassen sich in einem einzigen Schritt oxidische Nanopartikel herstellen und mit einer maßgeschneiderten Polymerschicht umhüllen.

Die vorliegende Arbeit beginnt mit einem ausführlichen und umfassenden Literaturüberblick, in dem die verschiedenen Methoden und Ergebnisse der Beschichtung von Nanopartikeln in der Gasphase systematisch erläutert werden. Daran schließt sich eine kurze Zusammenfassung der verwendeten Charakterisierungsmethoden an. In den folgenden Teilen werden die Hintergründe der Plasmapolymersisation, mit einem besonderen Fokus auf die Verwendung gepulster Plasmen, und des CVS-Prozesses dargelegt, der in dieser Arbeit zur Synthese der nanokristallinen Partikel eingesetzt wird.

Die experimentellen Arbeiten beginnen mit einer Untersuchung der Zersetzung des Precursors im Plasma, der sich aufgrund seines hohen Gehalts an organischen Gruppen auch als „Single-Source“-Precursor für oxidische Nanopartikel einschließlich der polymeren Hülle eignen sollte. Im Folgenden werden durch den Einsatz verschiedener Monomere gezielt Mehrfachbindungen, Sauerstoff-, Stickstoff- und Fluor-haltige funktionelle Gruppen in die Polymerschicht auf den Nanopartikeln eingebracht. Dabei wird untersucht, inwieweit sich der Gehalt der funktionellen Gruppen in der Polymerschicht durch die Plasmaparameter steuern lässt. Da die Oberflächeneigenschaften der Nanopartikel durch diese Maßnahmen verändert werden, hat dieses auch Auswirkungen auf die Dispergierbarkeit und damit auf die Anwendungsmöglichkeiten der Nanopartikel. Insofern haben die Plasmaparameter über die Strukturänderungen in der Polymerschicht einen direkten Einfluss auf die Eigenschaften der Nanopartikel. Diese Zusammenhänge sollen in der Arbeit offengelegt und nutzbar gemacht werden.

2 Literaturüberblick

Im Bereich der Herstellungsmethoden von Nanopartikeln mit einem Durchmesser kleiner als 100 nm werden mehrere Felder unterschieden: die Synthese von Nanopartikeln in der festen, flüssigen und gasförmigen Phase. Jede Route hat dabei spezifische Vor- und Nachteile, und sie stehen in Konkurrenz zueinander. Mit Hilfe jedes dieser Synthesewege ist es gelungen, Nanopartikel mit einer dünnen Schicht zu umhüllen oder Moleküle an der Oberfläche der Nanopartikel anzuheften, so dass die Oberflächeneigenschaften der Partikel verändert werden. Ziel ist die Oberflächenmodifizierung der Nanopartikel. Die Synthesen in der flüssigen Phase und in der Gasphase zeichnen sich dadurch aus, dass die Nanopartikel aus einzelnen Molekülen oder Clustern gezielt aufgebaut werden, während bei der Herstellung aus Feststoffen Mikropartikel zerkleinert werden, so dass häufig Aggregate aus vielen nanokristallinen Körnern entstehen.

Typische Synthesen in der flüssigen Phase sind der Sol-Gel-Prozess und die kontrollierte Fällung. Bei ersterer werden Metallchloride oder –alkoxide hydrolysiert, wobei die Produkte zu Nanopartikeln kondensieren. Bei der Fällung werden aus gelösten Metallsalzen durch ein abruptes Ändern des pH-Wertes, meist durch Zugabe einer starken Base, die schwerlöslichen Metalloxide oder –hydroxide ausgefällt. Beide Reaktionen können auch in den Mizellen einer Emulsion stattfinden, dann wird vom Mikroemulsionsverfahren gesprochen. Der Vorteil hierbei ist, dass für die jeweilige Reaktion nur eine begrenzte Menge an Wasser, nämlich das in der Mizelle, zur Verfügung steht, wodurch sich die Reaktion leichter steuern lässt.

Nach Entstehung der Nanopartikel werden diese durch den Zusatz geeigneter Tenside stabilisiert, so dass eine Agglomeration der Teilchen verhindert wird. Als Tenside, Synonyme sind auch Emulgatoren oder Surfactants, werden unter anderem Karbonsäuren, Alkoxysilane, Phosphate oder Sulfonate verwendet. Die Tenside reagieren im Allgemeinen mit einer Hydroxylgruppe auf der Oberfläche der Nanopartikel. Dabei wird die Oberfläche unter Wasserabspaltung verestert. Durch das andere Ende des Tensids werden die Oberflächeneigenschaften des Nanopartikels eingestellt. Ein Alkylrest sorgt beispielsweise für die Dispergierbarkeit in einem unpolaren Lösemittel. Für wässrige Dispersionen eignen sich geladene Reste oder Säuregruppen. Durch Ladungen an den Enden der Tenside und durch die räumliche Ausdehnung der Tenside wird auch eine Agglomeration der Nanopartikel verhindert. Die Abbildung 2.1 zeigt die verschiedenen Stabilisierungsmechanismen.

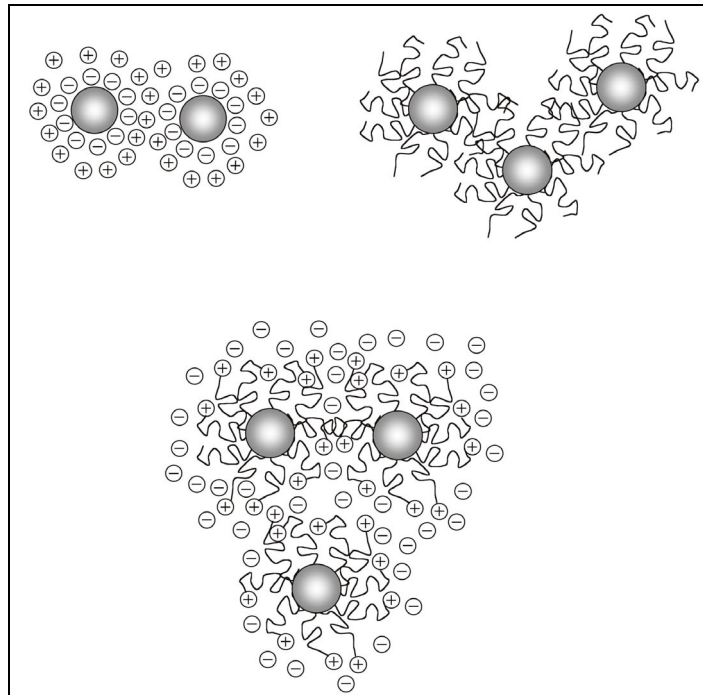


Abbildung 2.1: schematische Darstellung der verschiedenen Stabilisierungsmechanismen von Nanopartikeln
links oben: elektrostatisch; rechts oben: sterisch; unten: elektrosterisch

Entscheidend für eine Stabilisierung der Nanopartikel ist, dass an der Oberfläche Hydroxylgruppen für die Reaktion mit den Tensiden vorhanden sind. Werden die Nanopartikel nach der Synthese getrocknet, gehen diese Gruppen verloren und die Nanopartikel wandeln sich in harte Agglomerate um, die nicht wieder dispergiert werden können.

Diese Techniken der Oberflächenmodifizierung stehen bei vielen Arbeitsgruppen und im industriellen Bereich im Mittelpunkt des Interesses, sollen aber aufgrund der Ferne zu der Synthese und Beschichtung in der Gasphase hier nicht weiter vertieft werden. Überblicksartikel sind zum Beispiel von Schmidt [Schmidt 1994] und Edelstein [Edelstein 1996] verfasst worden. Die Einsatzmöglichkeiten von Alkoxysilanen in diesem Bereich beschreibt Arkles [Arkles 1977].

Der umgekehrte Weg wird bei der Herstellung von Nanopartikeln über feste Phasen beschritten. Hier werden Mikropartikel durch starke Scherkräfte zu Nanopartikeln zerkleinert. Besonders geeignet sind dazu Kugelmøhlen mit Mahlkörpern aus harten Keramiken wie Zirkondioxid. Die während des Zerkleinerungsprozesses entstehenden Flächen werden dabei durch Tenside stabilisiert [Mende 2002]. Insofern kann auch hier von einer Modifizierung der Nanopartikel gesprochen werden. Kritisch muss bei diesen Verfahren die breite Korngrößenverteilung der Nanopartikel und die starke Verunreinigung durch die Mahlkugeln betrachtet werden.

Dieser Überblick konzentriert sich auf die Beschichtung von Nanopartikeln in der Gasphase. Dabei gilt es, zwei Ansätze zu unterscheiden: die in-situ Beschichtung von Nanopartikeln und die ex-situ Beschichtung. Beim ex-situ Ansatz werden bereits vorhandene, oftmals kommerziell erhältliche, Partikel in einem Gasphasenprozess beschichtet. Solche Ansätze sind im Bereich der Beschichtung von Mikropartikeln etabliert. Als Beispiele sind hier die Beschichtung von Partikeln in einer rotierenden Trommel [Cattenot 1996] oder in einer zirkulierenden Wirbelschicht zu nennen [Morstein 2000]. Die Fluidisierung der Partikel in einer Wirbelschicht ist für die Beschichtung von Nanopartikeln ein vielversprechender Ansatz, da es zu einer guten Vermischung der Partikel mit der Gasphase kommt. Allerdings ist die Fluidisierung mit feinsten Partikeln ab Durchmessern kleiner als 10 μm kaum möglich [Cowley 1999; Turton 1999]. Daher gelingt sie mit Nanopartikeln häufig nur, wenn sich aus den Nanopartikeln Agglomerate von 10-30 μm Durchmesser bilden [Morooka 1990; Li 1997]. Allerdings werden bei diesem Vorgehen nicht die einzelnen Nanopartikel beschichtet, sondern die Agglomerate insgesamt [Morooka 1990; Li 1997]. Die Beschichtung der Agglomerate aus Nanopartikeln lässt die Größe der beschichteten Partikel deutlich ansteigen, da sich die beschichteten Agglomerate nicht mehr trennen lassen. Dadurch gehen die speziellen Eigenschaften aufgrund der Nanoskalarität der Partikel verloren. Ex-situ Verfahren sind daher für die Beschichtung von Nanopartikeln wenig geeignet. Dennoch werden gegen Ende des Überblicks zwei Reaktoren zur ex-situ Beschichtung vorgestellt, mit denen aufgrund des speziellen Aufbaus Partikel beschichtet werden können, die kleiner als 1 μm sind.

Bei den in-situ Synthesen zur Herstellung beschichteter Nanopartikel kommt es in einer einzigen Anlage zur Entstehung und Beschichtung der Partikel. Dem Reaktor werden die Edukte für die Partikelbildung und die Beschichtung zugeführt und am Ende des Prozesses werden beschichtete Nanopartikel erhalten. In diesem Überblick sind keine Techniken enthalten, mit denen es gelingt, Nanopartikel und eine Schicht gleichzeitig abzuscheiden, so dass die Nanopartikel dispergiert in einer festen Matrix vorliegen. Das sind zum Beispiel Gold-Nanopartikel verteilt in einer Polymerschicht, die durch Plasmapolymersation auf einem Substrat abgeschieden worden ist [Lamber 1995]. Solche Partikel sind nur schwer für mehrere Zwecke einsetzbar.

Dagegen werden Techniken beschrieben, bei denen die Nanopartikel direkt in eine Flüssigkeit abgeschieden werden und in dieser dispergiert vorliegen. Diese Partikel sind vielfältig einsetzbar und können je nach Oberflächenmodifizierung auch in andere Medien wie Polymere dispergiert werden. Bei den meisten Reaktoren liegen jedoch die beschichteten Nanopartikel als trockenes Pulver vor, das weiter verarbeitet werden kann.

Im folgenden Teil sind die Methoden je nach Herstellungsmethode in physikalische und chemische Verfahren unterteilt. Am Ende jeden Unterpunktes werden die Techniken kommentiert. Der Literaturüberblick über die Beschichtung von Nanopartikeln in der Gasphase schließt mit einer vergleichenden Bewertung ab.

2.1 Physikalische Herstellungsmethoden

Unter den physikalischen Herstellungsmethoden für beschichtete Nanopartikel sollen diejenigen zusammengefasst werden, bei denen die festen Edukte durch Energiezufuhr in die Gasphase überführt werden und durch Kondensation die beschichteten Nanopartikel entstehen. Dabei kommt es zu keiner chemischen Reaktion der Ausgangsstoffe, sondern ausschließlich zu einer Umordnung, Änderung der Kristallitgröße und teilweise zu einer Phasenumwandlung.

Die Edukte, wie Pulver oder Elektroden aus Gemischen der Edukte, werden durch Plasmen, Lichtbögen, Heizdrähte oder Elektronenstrahlen unter einem Schutzgas verdampft. Dieses Gasmisch, bestehend aus dem Schutzgas und den Eduktedämpfen, wird schnell abgekühlt, so dass die Gasphase mit den Dämpfen der Ausgangsstoffe übersättigt ist. Jetzt ist es für die Edukte thermodynamisch günstiger zu kondensieren, das heißt, es kommt zur Keimbildung und Entstehung von Nanopartikeln. Für das Edukt mit der größeren Verdampfungsenthalpie, üblicherweise das Metall, ist die Nukleation besonders günstig, daher bildet dieses den Kern des beschichteten Nanopartikels. Der andere Ausgangsstoff, oftmals Kohlenstoff, schlägt sich danach als Schicht auf dem Kern nieder und umhüllt diesen. Je nach Prozess und nanopartikulärem Kern geschieht dies kristallin als Graphit oder in Form des amorphen Kohlenstoffs.

2.1.1 Lichtbogen und thermische Plasmen

Eine Möglichkeit metallische Nanopartikel herzustellen, die mit einer Schicht aus Kohlenstoff umgeben sind, ist von der Gruppe um Prof. Majetich entwickelt worden. Erste Versuche sind mit einem abgewandelten Reaktor durchgeführt worden, der auf dem Huffman-Krätschmer Experiment zur Herstellung größerer Mengen von Fullerenen basiert [Krätschmer 1990]. Hier wird in einem Reaktor bei einem Druck von etwa 100 hPa zwischen zwei Graphitelektroden ein Lichtbogen gezündet. Dabei wird der Kohlenstoff aus der Anode zur Bildung der Fullerene verbraucht. Wird diese Opferanode durch ein Komposit aus einem Metall und Kohlenstoff ersetzt, ist die Synthese von Metallkarbid-Nanopartikeln und von Kohlenstoff-beschichteten metallischen Nanopartikeln möglich. Auf diese Weise gelingt der Arbeitsgruppe um Prof. Majetich die Synthese Kohlenstoff-

beschichteter Seltenerdcarbide wie Gd_2C_3 und Ho_2C_3 [Diggs 1994]. Die Partikel haben einen Durchmesser von 10-50 nm und sind mit einer Graphitschicht von wenigen Atomlagen Dicke umhüllt. Weiterhin können Nanopartikel aus Eisenkarbid, Kobalt, Nickel, einer Samarium-Kobalt-Legierung [McHenry 1995] und einer Mangan-Aluminium-Legierung mit Kohlenstoff beschichtet werden [Kirkpatrick 1995].

Da durch diese Lichtbogensynthese nur Mengen im Bereich einiger Gramm pro Stunde hergestellt werden können, ist in der Arbeitsgruppe ein veränderter Reaktortyp entwickelt worden. Er besteht aus einer Plasmafackel, die mit einem Gasstrom aus Argon, mikrokristallinen Metallpartikeln und Kohlenwasserstoffen oder mikroskalaren Graphitkügelchen betrieben wird. Es sind zwei verschiedene Reaktortypen und Anregungsmöglichkeiten der Plasmafackel getestet worden [Majetich 1996]. Wird die Plasmafackel durch ein elektrisches Gleichstromfeld angeregt, ist eine Synthese von Kohlenstoff-beschichteten Nanopartikeln nicht möglich. Bei diesem Reaktortyp liegen Anode und Kathode zur Erzeugung der Plasmafackel im Reaktionsraum. Daher kann aus Sicherheitsgründen der Argonstrom, der die Plasmafackel erzeugt, nicht direkt mit dem Methan (als Precursor des Kohlenstoffs) und den Mikro-Metallpartikeln vermischt werden. Diese Komponenten werden der Plasmafackel erst hinter den Elektroden zugeführt.

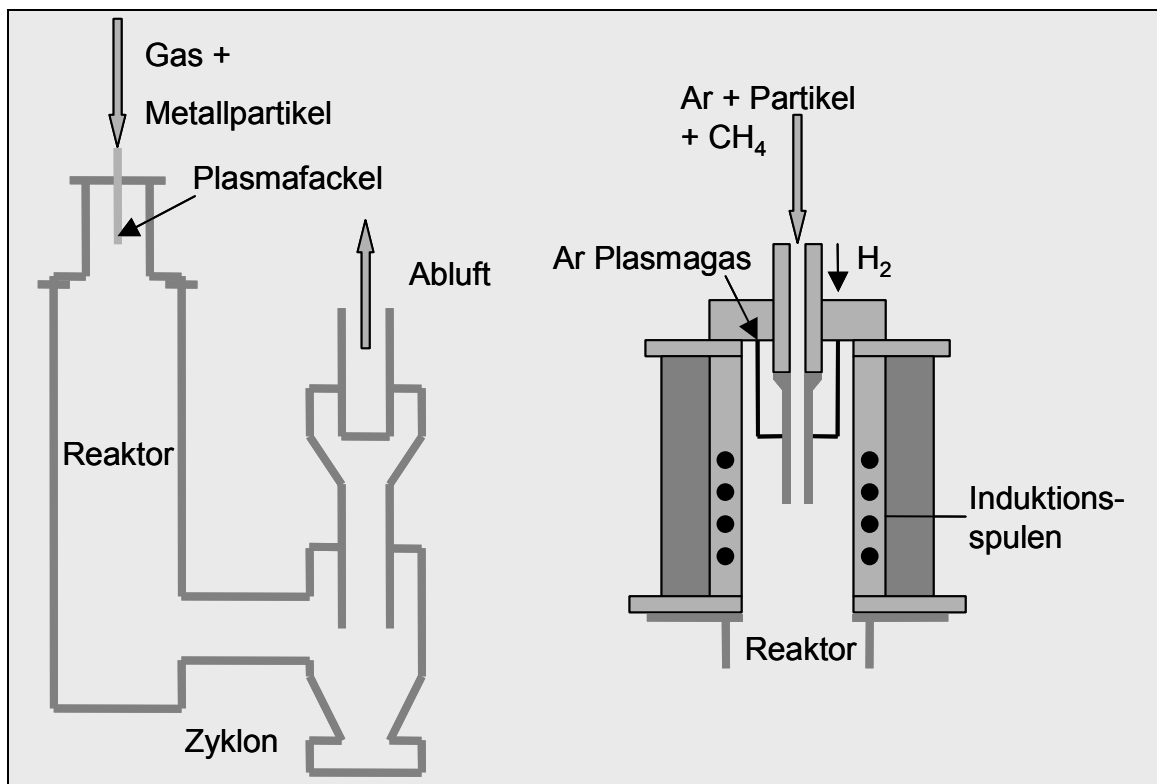


Abbildung 2.2: Plasmareaktor der Arbeitsgruppe von Prof. Majetich (links) und Detailzeichnung der Plasmafackel (rechts) nach [Majetich 1996]

Wird die Plasmafackel durch die induktive Einkopplung eines elektrischen Wechselfeldes erzeugt, dann kann ein Gas-Partikel-Gemisch bestehend aus Argon, den Metallpartikeln und einem Kohlenwasserstoff beziehungsweise Graphitkügelchen direkt axial der Fackel zugeführt werden (siehe Abbildung 2.2). Auf diese Weise gelingt die Synthese Kohlenstoff-beschichteter Nanopartikel.

Die Plasmafackel benötigt eine eingekoppelte Leistung von 40 kW. Der Argongasstrom zur Erzeugung der Plasmafackel liegt bei 120 Standardlitern pro Minute (slm). Die Größe der zugeführten mikroskalaren Metall- und Graphitpartikel liegt im Bereich von 10-40 μm , es werden etwa 1-5 g/min zugegeben. Im Reaktor herrscht ein Druck von etwa 600 hPa. Bei diesen Bedingungen hat die Plasmafackel eine Temperatur von circa 9000 K. Die ersten Versuche sind mit Kobaltpartikeln und Methan durchgeführt worden, wobei keine vollständige Beschichtung der Partikel gelungen ist. Die unbeschichteten Kobaltpartikel bilden mit der Zeit eine Oxidschicht an der Oberfläche aus. Erst bei Ersatz des Methans durch Graphitpartikel als Kohlenstoffquelle ist eine Beschichtung der Kobalt-Nanopartikel möglich. Diese haben einen Durchmesser von etwa 100 nm, wobei die Kohlenstoffschicht nur wenige Nanometer dick ist. Die Plasmafackel soll dabei Produktionsraten im Bereich von mehreren Kilogramm pro Stunde ermöglichen.

Mit einem Gemisch aus Eisen- und Kobaltmikropartikeln können Nanopartikel einer Eisen-Kobalt-Legierung synthetisiert werden [Scott 1997]. Die Partikel haben einen Durchmesser von etwa 50 nm. An Luft kommt es zur Oxidation der Partikeloberflächen. Dabei reagiert vor allem das Eisen mit dem Sauerstoff, so dass die Nanopartikel einen Kern aus der Eisen-Kobalt-Legierung aufweisen, der mit einer Schicht aus Eisenoxid ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) umhüllt ist. Durch Zusatz von Ethin (Acetylen) als Kohlenstoffquelle ist die Synthese Kohlenstoff-beschichteter Nanopartikel möglich. Die Beschichtung schützt dabei die Eisen-Kobalt-Legierung vor einer Oxidation an Luft.

In weiteren Veröffentlichungen werden die magnetischen Eigenschaften der Kohlenstoff-beschichteten Eisen-Kobalt-Nanopartikel [Turgut 1998] und der oxidierten, also Oxid-beschichteten, Eisen-Kobalt-Nanopartikel [Turgut 1999] untersucht. Es wird hierbei besonders auf die Effekte eingegangen, die die verzerrte kubisch raumzentrierte Phase der Eisen-Kobalt-Legierung und deren Umordnung durch Tempern der Proben auf die magnetischen Eigenschaften hat. In einer gesonderten Veröffentlichung [Scott 1999] werden die strukturellen Änderungen der Kohlenstoff-beschichteten Eisen-Kobalt-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen durch Neutronenbeugung beschrieben.

Mit Kohlenstoff beschichtete metallische Nanopartikel werden auch von anderen Arbeitsgruppen in einer Lichtbogenentladung hergestellt, deren Aufbau auf dem Huffman-

Krätschmer Experiment zur Herstellung von Fullerenen basiert. So gelingt in einer Heliumatmosphäre die Synthese von Kohlenstoff-beschichteten Eisen-, Kobalt- und Nickelpartikeln aus den jeweiligen Graphit-Metall-Komposit-Anoden [Jiao 1996]. Die Nanopartikel haben einen mittleren Durchmesser von etwa 50 nm und sind mit 1-2 Monolagen Kohlenstoff beschichtet. Diese Gruppe konnte auf die gleiche Art auch Titan-, Kupfer- und Aluminium-Nanopartikel mit graphitischem Kohlenstoff beschichten [Withers 1996].

Auf die gleiche Weise (Lichtbogenentladung und Graphit-Metall-Komposit-Anode), allerdings in einer Wasserstoffatmosphäre, sind von Setlur mit Kohlenstoff beschichtete Eisen-, Kobalt- und Nickel-Nanopartikel hergestellt worden [Setlur 1998a; Setlur 1998b].

Besonders hat sich auf diesem Gebiet die Arbeitsgruppe um Prof. Saito hervorgetan. Bereits 1993 [Saito 1993a] ist durch eine Lichtbogenentladung auf eine Yttrium-Graphit-Anode die Synthese von Yttriumkarbid-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 10-50 nm gelungen, die mit einer wenige Nanometer dünnen Schicht aus Graphit umhüllt sind. In weiteren Veröffentlichungen wird die Herstellung von Graphit-beschichteten Nanopartikeln aus α -Eisen, γ -Eisen, und Eisenkarbid [Hihara 1994], Scandiumkarbid [Saito 1994a] sowie den verschiedenen metallischen und karbischen Phasen des Kobalts und Nickels [Saito 1993b] beschrieben. Die beschichteten Nanopartikel haben einen Durchmesser von 10-100 nm und werden in einer Heliumatmosphäre bei einem Druck von 150-1000 hPa hergestellt. Später ist auch die Graphitbeschichtung verschiedener Seltenerdmetall-Nanopartikel [Saito 1994b], von Nanopartikeln der Platinmetalle [Saito 1996] und der sechsten Nebengruppe (Cr, Mo, W) [Saito 1997a] durchgeführt worden. Im Rahmen dieser Versuche ist der Heliumdruck teilweise auf bis zu 5000 hPa erhöht worden. Ein Überblick über die jeweiligen Forschungsarbeiten wird in mehreren Übersichtsartikeln gegeben [Saito 1994c, Saito 1995, Saito 1997b, Saito 1999].

All diese auf Verdampfung von Metallpartikeln in einem Plasma oder Zerstäubung einer Elektrode im Lichtbogen basierenden Herstellungsmethoden haben den Nachteil, dass die Zusammensetzung der beschichteten Nanopartikel nur eingeschränkt beeinflussbar ist. Am deutlichsten wird dieses bei den Lichtbogensynthesen von der Arbeitsgruppe um Prof. Saito. Über diesen Syntheseweg sind nur Graphit-beschichtete Nanopartikel darstellbar. Auch ist die Dicke der Graphitbeschichtung schwer beeinflussbar. Aus den Veröffentlichungen wird klar, dass es weniger von der Versuchsdurchführung oder den -bedingungen, sondern von den chemischen Eigenschaften des eingesetzten Metalls abhängt, ob Kohlenstoff-beschichtete Metall- oder Metallkarbid-Nanopartikel entstehen.

Durch den Einsatz einer Plasmafackel zum Verdampfen des Metalls kann je nach Kohlenstoffquelle (Methan, Ethin, Graphit) beeinflusst werden, ob die metallischen

Nanopartikel mit Kohlenstoff beschichtet sind oder nicht. Da die Oberfläche unbeschichteter Metall-Nanopartikel oxidiert wird, kann man auch hier von einer Beschichtung der Nanopartikel, nämlich mit dem jeweiligen Oxid, sprechen. Allerdings ist eine Einflussnahme auf Zusammensetzung und Dicke der Schicht nicht möglich. Diese Eigenschaften richten sich ausschließlich nach dem Verhalten der jeweiligen Nanopartikel an Luft. Es kann, je nachdem, ob die Oxidschicht die Metall-Nanopartikel passiviert oder nicht, nur eine dünne Schicht an der Oberfläche oder der vollständige Nanopartikel oxidiert werden. Beispiele für dieses Verhalten sind die Anreicherung von Eisenoxid an der Oberfläche von Nanopartikeln aus einer Eisen-Kobalt-Legierung bei Majetich oder die Entstehung einer äußerst dünnen MgO-Schicht auf der Mg-Beschichtung der Eisen-Nanopartikel bei Klabunde (siehe unten).

2.1.2 Verdampfung in flüssiges Substrat

Auf einer Verdampfung zur Herstellung von metallischen Nanopartikeln beruht auch das sogenannte VERL-Verfahren (Vacuum Evaporation on Running Liquids), also die Vakuumverdampfung auf umlaufende Flüssigkeiten, das in Japan entwickelt worden ist [Yatsuya 1978]. Dieses Verfahren ist am Fraunhofer Institut für Angewandte Materialforschung (IFAM) weiterentwickelt worden [Eifert 1991]. Bei diesem Prozess wird ein Metall durch eine Widerstandsheizung oder einen Elektronenstrahl im Vakuum verdampft und nicht wie üblich auf einem festen, sondern auf einem flüssigen Substrat abgeschieden. Um den Verdampfer rotiert ein Metallzylinder, in dem eine organische Flüssigkeit wenige Zentimeter hoch steht. Durch die Rotation des Zylinders entsteht auf der Innenseite des Zylinders ein sich immer wieder erneuernder Flüssigkeitsfilm, auf dem sich die Metallcluster vom Verdampfer abscheiden und zu Nanopartikeln zusammenlagern. Der Flüssigkeitsfilm fungiert für die Nanopartikel als Substrat. Die Verdampfung findet bei einem Druck von etwa 10 Pa statt. Der Reaktor wird dabei ständig mit Argon gespült. Wichtig für die Flüssigkeit ist ein geringer Dampfdruck bei Umgebungstemperatur. Daher kommen kommerzielle Präpolymere oder auch Silikonöle zum Einsatz. Auf diese Weise können in der Flüssigkeit Silberpartikel mit einem Durchmesser von 5-30 nm feinst verteilt abgeschieden werden. Die Nanopartikel-Dispersion kann durch Abdampfen der Flüssigkeit auf Feststoffgehalte bis zu 40 Volumenprozent eingeengt werden. Weiterhin lassen sich dem Präpolymer Stabilisatoren und Surfactants zugeben, so dass eine Agglomeration der Nanopartikel verhindert wird. Werden die Silber-Nanopartikel in ein Präpolymer abgeschieden, lässt sich dieses leicht zu einem Polymer vernetzen, so dass man direkt einen Nanokomposit erhält.

Die Gruppe des Fraunhofer Instituts hat auch eine Möglichkeit entwickelt, die Nanopartikel durch Magnetron-Sputtern abzuscheiden [Wagener 1999]. Dabei befindet

sich die Sputterquelle gegenüber von einem rotierenden Zylinder. Durch den Gasdruck während der Deposition kann die Größe der Nanopartikel verändert werden, wobei ein hoher Druck für einen großen Partikeldurchmesser sorgt.

Durch dieses Verfahren sind keine Nanopartikel in Pulverform herstellbar. Auch sind die Nanopartikel nicht beschichtet, wenn der Flüssigkeit keine Surfactants zugegeben werden. Da aber die Nanopartikel in der Flüssigkeit hoch dispers vorliegen und diese Dispersionen flexibel einsetzbar sind, soll diese Technik als eine Hybridform der Gas- und Flüssigphasensynthese hier erwähnt werden.

Ein ähnlicher Prozess zur Herstellung von beschichteten Nanopartikeln ist die Verdampfung von zwei nicht mischbaren Metallen in eine gefrorene organische Matrix hinein [Glavee 1991; Klabunde 1994]. Dabei werden zum Beispiel Eisen und Magnesium in einem auf 77 K gekühlten Vakuumreaktor verdampft, an dessen inneren Wänden gefrorenes Pentan abgeschieden wird. Nach der Deposition wird die Anlage mit Stickstoff geflutet und langsam erwärmt, wobei sich das Pentan verflüssigt. Dabei entstehen aus den abgeschiedenen Metallclustern Eisen-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 20-50 nm, die mit einer dünnen Schicht aus Magnesium umhüllt sind. Die Magnesiumschicht wird an ihrer Oberfläche durch Luftsauerstoff zu MgO oxidiert und schützt so den Eisenkern der Nanopartikel. Laut Aussage der Autoren bilden sich Eisen-Kerne aus, da die Bindung zwischen zwei Fe-Atomen deutlich fester ist als zwischen zwei Mg-Atomen.

Der Ansatz von Klabunde zur Herstellung der beschichteten Nanopartikel ist auf die Kombination von nicht mischbaren Metallen zugeschnitten und kann nicht auf andere Stoffsysteme übertragen werden. Auch können die Metalle in Kern und Hülle der Nanopartikel nicht vertauscht werden.

2.1.3 Weitere physikalische Verfahren

Eine sehr einfache Methode, um metallische Nanopartikel mit einer Hülle aus graphitischem Kohlenstoff zu erhalten, ist von Tomita präsentiert worden [Tomita 2000]. Es werden kommerziell erhältliche Nanopartikel eines Metalls mit nanokristallinem Diamant in einem kleinen Loch in einem Graphitstab durch einen Laser auf 1700°C erhitzt. Innerhalb von 30 min werden die metallischen Nanopartikel mit einer etwa 3 nm dicken Schicht aus graphitischem Kohlenstoff überzogen. Auf diese Weise entstehen beschichtete Nanopartikel aus Kobalt, Nickel und Eisen mit einem Durchmesser von 30-100 nm. Dieses Herstellungsverfahren ist aufgrund seines Aufbaus speziell auf eine Kohlenstoffbeschichtung abgestimmt und kaum auf andere Kern-Hülle-Systeme übertragbar.

2.2 Chemische Herstellungsmethoden

Bei den chemischen Herstellungsmethoden werden in den Reaktor mehrere Edukte eingeleitet, die bei den jeweiligen Bedingungen im Reaktor gasförmig sind. Im Reaktor kommt es zu einer chemischen Reaktion zwischen den Ausgangsstoffen, bei der sich das gewünschte Produkt bildet, dessen feste Phase unter Reaktionsbedingungen die thermodynamisch günstigste ist. Die Gasphase ist also mit dem Produkt übersättigt und dieses kondensiert durch homogene Keimbildung zu Nanopartikeln. Eine Beschichtung der Nanopartikel wird dadurch erzielt, dass die Ausgangsstoffe und das Reaktordesign so gewählt werden, dass erst die Reaktion abläuft, aus der die Kerne der Nanopartikel entstehen, und dann die, die für die Beschichtung der Partikel sorgt. Dies geschieht durch die Ausnutzung von Temperaturunterschieden innerhalb der Reaktoren und durch Zuführung der Edukte an verschiedenen Stellen im Reaktor. Als Ausgangsstoffe werden häufig zwei Precursoren, wie Chloride oder Alkoxide, für die Metallatome in Kern und Beschichtung verwendet. Durch ein Reaktionsgas wie Sauerstoff oder Stickstoff reagieren die Precursoren zu den jeweiligen Oxiden und Nitriden. Für Polymerbeschichtungen werden Monomere eingeleitet.

2.2.1 Heißwandreaktoren

Die Arbeitsgruppe um Professor Kodas hat im Jahr 1996 über die Beschichtung von Titandioxid-Nanopartikeln (TiO_2) mit einer Schicht aus amorphen Siliziumdioxid (SiO_2) berichtet [Powell 1996]. Es handelt sich hierbei um einen in-situ Prozess, das heißt die Nanopartikel werden im Anschluss an ihre Synthese direkt beschichtet, ohne dass der Prozess unterbrochen wird oder die Partikel abgeschieden werden. Die Abbildung 2.3 zeigt den Aufbau des verwendeten Reaktors.

Die Titandioxidpartikel entstehen durch eine Umsetzung des Precursors Titantrichlorid (TiCl_3) mit Sauerstoff in einem Heißwandreaktor bei Temperaturen von 1300–1500°C bei Atmosphärendruck. Der Precursor wird durch eine Gaswaschflasche (Bubbler) zugeführt. Die Massenflüsse für das Bubblergas Stickstoff, zusätzlichen Stickstoff als Schutzgas und den Sauerstoff liegen im Bereich von 2-3 Standardlitern pro Minute (slm). Dies führt zu einer Produktionsrate von etwa 30 g Titandioxid pro Stunde, das durch einen Filter abgeschieden wird. Am Ende der Heizzone wird der Precursor Siliziumtetrachlorid (SiCl_4) für die SiO_2 -Schicht ebenfalls aus einem Bubbler eingeleitet. Der Massenfluss durch diesen Bubbler liegt im Bereich von 0,03-0,1 slm, so dass ein Massenverhältnis von 1-4 % $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ eingestellt wird. Die bereits entstandenen TiO_2 -Partikel dienen als Substrate, auf

denen sich die Siliziumdioxidschicht abscheidet. So gelingt die Synthese von Titandioxidpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 700 nm, die mit einer 20 nm dicken Schicht aus amorphem Siliziumdioxid umhüllt sind. Solche Beschichtungen sollen die rheologischen Eigenschaften von TiO_2 -Dispersionen verbessern und die photokatalytischen Eigenschaften des Titandioxids abschwächen.

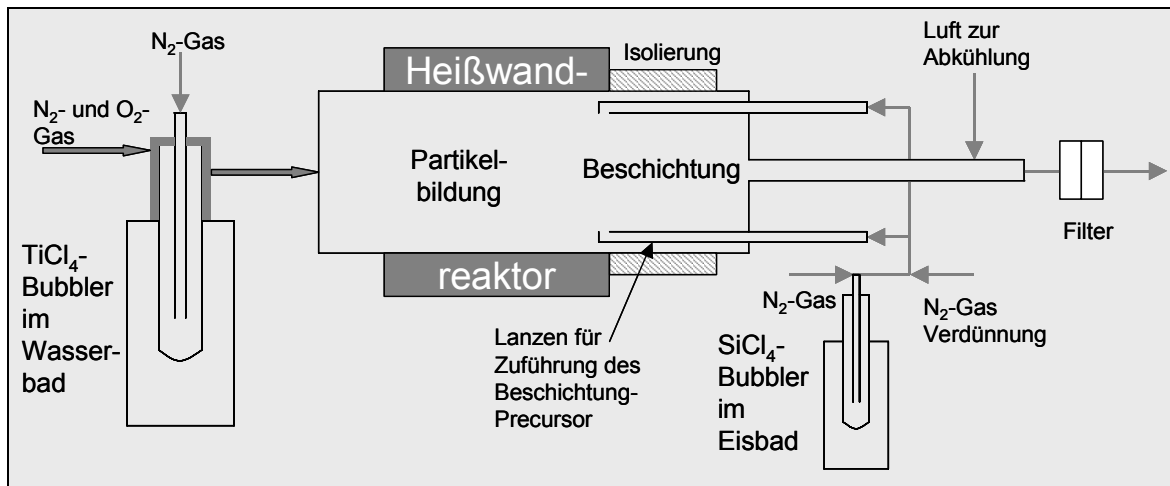


Abbildung 2.3: Reaktor der Gruppe um Prof. Kodas nach [Powell 1996]

Detaillierte Ergebnisse zu diesen Versuchsreihen finden sich in einer Veröffentlichung aus dem folgenden Jahr [Powell 1997a]. Werden die TiO_2 -Nanopartikel bei einer Temperatur von 1300°C synthetisiert, kristallisieren sie überwiegend in der Anatas-Phase, bei 1500°C ist die Rutil-Phase vorherrschend. Weiterhin werden verschiedene Reaktionsmodelle zur Entstehung der SiO_2 -Schichten auf den Titandioxidpartikeln vorgeschlagen. Generell sollen die Schichten sowohl durch direkte chemische Gasphasenabscheidung (CVD) auf der Partikeloberfläche entstehen als auch durch Einfangen von kleinen in der Gasphase entstandenen Siliziumdioxidpartikeln, die auf der Oberfläche der Titandioxidpartikel zu einer geschlossenen Schicht zusammensintern. So werden glattere SiO_2 -Schichten bei der höheren Temperatur durch eine verbesserte Sinterrate des Siliziumdioxids erklärt, während bei niedrigeren Temperaturen die Schichten rauer sind. Der Zusatz von Wasserdampf während der Reaktion führt zu einer weiteren Glättung der SiO_2 -Schichten. Hier unterstützt das Wasser den Mechanismus des Flüssigphasensinterns des Siliziumdioxids. Bei 1300°C führt ein höherer Zufluss an Siliziumtetrachlorid zu einer dickeren Schicht auf den Titandioxidpartikeln. Bei 1500°C ist dieses nicht der Fall, da laut vorgeschlagenem Reaktionsmodell bei dieser Temperatur sich die in der Gasphase entstandenen SiO_2 -Partikel so stark vergrößern, dass sie nicht mehr eingefangen werden können.

Im gleichen Jahr wird über die Beschichtung der TiO_2 -Nanopartikel mit amorphem Aluminiumoxid (Al_2O_3) durch Zusatz des Precursors Aluminiumchlorid (AlCl_3) berichtet

[Powell 1997b]. Werden die Precursoren Silizium- und Aluminiumchlorid als Mischung zugeleitet, entsteht auf den Partikeln eine Mischoxidschicht.

Kurz darauf veröffentlicht die Arbeitsgruppe Ergebnisse zur Multilagen-Beschichtung der Titandioxidpartikel mit Aluminiumoxid und Siliziumoxid. Dieses wird durch eine sequentielle Zuleitung der jeweiligen Precursoren in die Heizzone realisiert [Fotou 1997]. Die Titandioxidpartikel haben einen Durchmesser von etwa 100 nm und weisen überwiegend die Rutilstruktur auf.

Eine vollständige Beschichtung der Partikel lässt sich durch diesen Prozess mit Zirkondioxid aus dem Precursor Zirkontetrachlorid nicht durchführen, da das Zirkondioxid auf den Titandioxidpartikeln kleine Inseln (etwa 20 nm Durchmesser) formt, die gleichmäßig über die Partikeloberfläche verteilt sind [Fotou 2000]. Sollen die Partikel vollständig beschichtet werden und zusätzlich Zirkonoxid auf der Oberfläche der Partikel vorhanden sein, muss erst eine Schicht aus Aluminium- oder Siliziumoxid auf die bekannte Weise abgeschieden werden. Durch anschließende Zufuhr von Zirkontetrachlorid scheiden sich die Zirkondioxidinseln ab. Diese liegen teilweise auf der zuvor entstandenen Aluminium- oder Siliziumdioxidschicht oder sind in diese eingebaut. Durch eine Reduzierung des Precursorzuflusses des Titandioxids gelingt die Herstellung von mehrfach beschichteten Nanopartikeln mit Durchmessern von 80-150 nm.

Die Forschungsarbeiten dieser Arbeitsgruppe zielen vor allem auf die Pigment- und Füllstoffindustrie. Hier werden nanoskalare Titandioxidpartikel verwendet. Die Beschichtungen mit Aluminium-, Silizium-, und Zirkoniumdioxid sollen die Dispergierbarkeit und die Beständigkeit der Pigmente verbessern und den photokatalytischen Effekt des Titandioxids schwächen. Solche Pigmente können durch ihre Fähigkeit ultraviolettes Licht zu absorbieren als Sonnenschutzmittel angewendet werden. Üblicherweise werden diese Beschichtungen bei der Flüssigphasensynthese des Titandioxids aufgebracht und sind bei Gasphasenprozessen wie der Flammensynthese nicht zugänglich. Die von Kodas vorgeschlagene in-situ Synthese könnte hier Abhilfe schaffen.

Mit einem ähnlichen Prozess, der sogenannten Chemical Vapor Synthesis (CVS Chemische Gasphasen-Synthese), gelingt der Arbeitsgruppe um Prof. Hahn und PD Dr. Winterer die Synthese von ZrO_2 -Nanopartikeln, die mit Al_2O_3 beschichtet sind [Srđić 1999; Srđić 2001]. Die Nanopartikel haben einen Durchmesser von etwa 5 nm, die Dicke der Beschichtung hängt von den Herstellungsbedingungen ab und kann bis zu 1 nm erreichen. Als Precursoren werden die jeweiligen Alkoxide verwendet. Der Reaktor besteht aus zwei sequentiellen Heißwandreaktoren (siehe Abbildung 2.4).

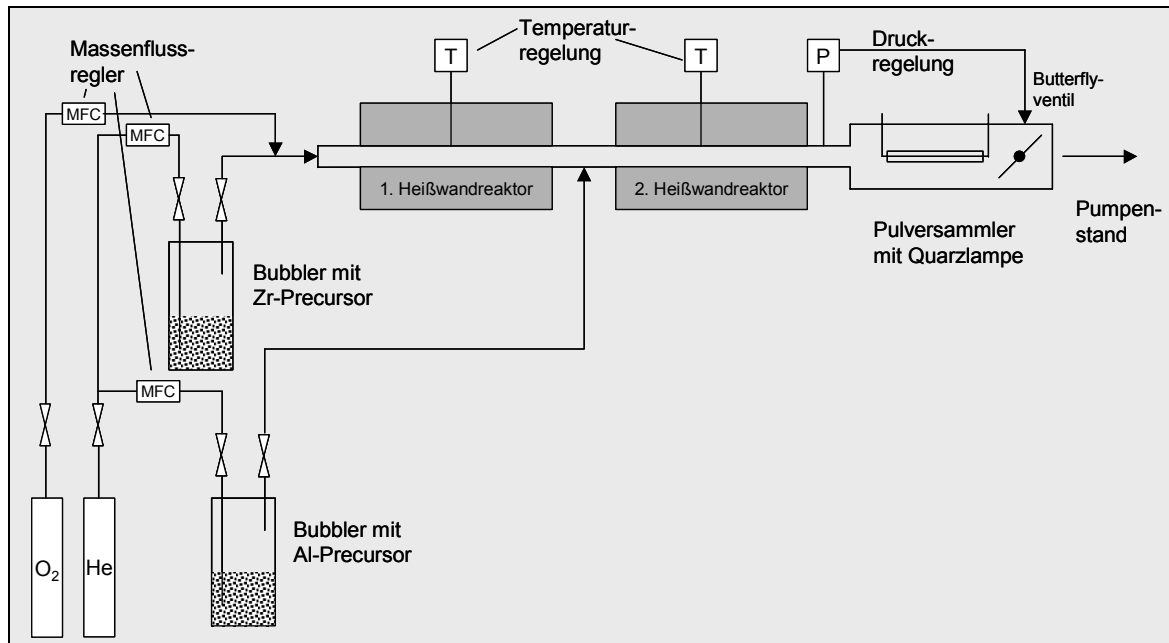


Abbildung 2.4: CVS-Reaktor zur Beschichtung von Nanopartikeln der Arbeitsgruppe Hahn nach [Winterer 2002]

Im ersten bilden sich bei einer Temperatur von 1000°C aus dem Zirkonium-Precursor die kristallinen ZrO_2 -Nanopartikel durch homogene Keimbildung in der Gasphase. Vor dem zweiten Heißwandreaktor wird dem Gasstrom der Aluminium-Precursor zugeführt. In der zweiten Reaktionszone, die bei 900°C betrieben wird, herrschen Bedingungen der chemischen Gasphasen-Abscheidung (CVD). Dadurch wird die heterogene Deposition einer Al_2O_3 -Schicht auf einem Substrat gegenüber der homogenen Bildung von Al_2O_3 -Nanopartikeln begünstigt. Als Substrat agieren hier die zuvor entstandenen ZrO_2 -Nanopartikel, die so mit dem Al_2O_3 beschichtet werden. Für die Zuleitung beider Precursoren werden Bubbler verwendet, die mit Heliumflüssen von 30-120 Standardkubikzentimetern pro Minute (sccm) durchspült werden, je nachdem welche stöchiometrischen Verhältnisse von ZrO_2 zu Al_2O_3 hergestellt werden sollen. Weiterhin wird dem Prozess Sauerstoff mit einem Fluss von 1000 sccm zugeleitet, der für eine vollständige Oxidation der Precursoren sorgt. Der Prozessdruck wird durch ein Butterfly-Ventil bei 10 hPa gehalten. Die Produktionsmenge der Versuchsanlage liegt bei bis zu drei Gramm pro Stunde.

Die Beschichtung der ZrO_2 -Nanopartikel mit Aluminiumoxid verschiebt den isoelektrischen Punkt (IEP) stark ins Basische auf einen pH-Wert von 9,7. Weiterhin wird die Dispergierbarkeit in Wasser durch das Coating stark verbessert. Unbeschichtete ZrO_2 -Nanopartikel haben in Wasser eine mittlere Agglomeratgröße von fast 100 nm. Durch die Beschichtung mit Aluminiumoxid kann diese auf unter 30 nm gesenkt werden. Auch das Sinterverhalten der beschichteten ZrO_2 -Nanopartikel ändert sich. Auf der einen

Seite ist das Kornwachstum während des Sintern gegenüber unbeschichteten ZrO_2 -Nanopartikeln verringert. Auf der anderen Seite lassen sich die umhüllten Partikel nicht mehr bis zur theoretischen Dichte sintern. Das Aluminiumoxid wirkt als Diffusionsbarriere, die das Kornwachstum hemmt, aber auch eine vollständige Verdichtung verhindert.

Einen ausführlichen Überblick über die Möglichkeiten des CVS-Prozesses gibt Winterer in seinem Buch [Winterer 2002].

Mit einer etwas abgewandelten Anlage sind amorphe SiO_2 -Nanopartikel mit einem Durchmesser von 10-20 nm mit einer wenige Nanometer dicken, amorphen Schicht aus Al_2O_3 synthetisiert worden [Sieger 2003]. Die Bildung der Nanopartikel und deren Beschichtung wird in zwei aufeinander folgenden Heißwandreaktoren durchgeführt, die mit einer Temperatur von 1100°C beziehungsweise 700°C betrieben werden. Als Gas für die Zuführung der Precursoren, die jeweiligen Alkoxide, wird Stickstoff verwendet. Zur Oxidation der Precursoren dient Luft. Der Druck in der Anlage liegt bei 600 hPa. Auch die Gasflüsse liegen mit Größenordnungen im Bereich von Standardlitern pro Minute deutlich höher als bei den oben beschriebenen Experimenten.

Bei geringen Verweilzeiten in den Heißwandreaktoren und kleinen Masseflüssen des Al_2O_3 -Precursors zeigt sich keine Veränderung des isoelektrischen Punktes der beschichteten Nanopartikel gegenüber den unbeschichteten SiO_2 -Nanopartikeln. Durch eine Erhöhung der Verweilzeit und einen größeren Massenfluss des Al_2O_3 -Precursors kann der IEP der beschichteten SiO_2 -Nanopartikel in den basischen pH-Bereich verschoben werden und sich dabei immer mehr dem IEP von reinen Al_2O_3 -Nanopartikeln annähern. Die Aluminiumoxid-Beschichtung kann durch Säuren aufgelöst werden.

Wird der zweite Heißwandreaktor durch einen RF-Plasma-Reaktor ersetzt und anstelle eines Metalloxidprecursors ein Monomer wie Ethen zugeleitet, gelingt die Beschichtung von Al_2O_3 -Nanopartikeln mit einem Plasmapolymer [Schallehn 2003]. Der nanokristalline Kern der Partikel hat einen Durchmesser von 5 nm, die Polymerschicht ist circa 2 nm dick.

Die sequentielle Anordnung von zwei voneinander unabhängigen Reaktoren bei dem Aufbau dieser Arbeitsgruppe bietet Vorteile. So können auch Partikel-Schicht-Systeme synthetisiert werden, bei denen die Depositionstemperatur der Beschichtung höher liegt als die Synthesetemperatur der Nanopartikel. Eine solche Kombination von Nanopartikel und Schicht ist mit dem Reaktor der Gruppe um Prof. Kodas nicht zugänglich. Allerdings wird bei den meisten Partikel-Schicht-Systemen die Temperatur für die homogene Keimbildung der Nanopartikel höher liegen als die Temperatur, bei der die heterogene Schichtabscheidung auf den Partikeln erfolgt. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Länge der

zweiten Reaktionszone einfach verändert werden kann, indem der zweite Heißwandreaktor verlängert oder verkürzt wird. Dadurch ließe sich auf einfache Weise die Schichtdicke steuern. Bemerkenswert sind die geringen Partikelgrößen und die guten Dispergiereigenschaften der hergestellten Nanopartikel.

2.2.2 Flammenreaktoren

Der Arbeitsgruppe um Prof. Katz gelingt die Beschichtung von TiO_2 -Nanopartikeln mit SiO_2 in einem Flammenreaktor [Hung 1992a]. Die Rutil-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 30-40 nm werden mit einer Schicht aus amorphem SiO_2 mit einer Dicke von 10-30 nm umhüllt. Der Flammenreaktor arbeitet nach dem Gegenstromverfahren, wobei zwei Rohre senkrecht aufeinander stehen und zwischen ihnen die Flamme brennt (siehe Abbildung 2.5).

Aus dem unteren Rohr tritt der Brennstoffstrom bestehend aus einem Gemisch von Wasserstoff und Argon aus. Von oben wird der Sauerstoff vermisch mit Argon zugeführt. Im Brennraum, wo sich die Gasströme treffen, brennt eine sehr gleichförmige Flamme. Die Precursoren TiCl_4 und SiCl_4 werden dem Brennstoffstrom zugemischt.

Durch Veränderung der Flammentemperatur und der Massenverhältnisse der Precursoren lassen sich unterschiedliche Beschichtungsmorphologien erzeugen. Wird im Vergleich zum TiCl_4 wenig SiCl_4 zugesetzt, ist die Beschichtung der TiO_2 -Nanopartikel nicht vollständig, sondern es haben sich mehrere kleine SiO_2 -Nanopartikel an die Oberfläche des TiO_2 -Nanopartikels geheftet. Auch eine höhere Flammentemperatur begünstigt diesen Effekt. Das heißt, SiO_2 -beschichtete TiO_2 -Nanopartikel entstehen eher bei niedrigeren Flammentemperaturen und bei großem Überschuss an SiCl_4 im Vergleich zu TiCl_4 .

Zur Erklärung dieser Beobachtungen schlagen die Autoren folgenden Mechanismus vor. Dieser beruht vor allem auf der Tatsache, dass sich das TiO_2 bereits bei niedrigeren Temperaturen, also eher in der Flamme, bildet als das SiO_2 . Bei moderaten Flammentemperaturen spielt sich folgendes ab. Nach der Bildung der TiO_2 -Nanopartikel entstehen in den heißeren Zonen der Flamme ebenfalls durch homogene Keimbildung SiO_2 -Nanopartikel. Diese adsorbieren auf den zuvor gebildeten TiO_2 -Nanopartikeln. Ist genügend SiO_2 -Precursor vorhanden, werden die TiO_2 -Nanopartikel vollständig umhüllt.

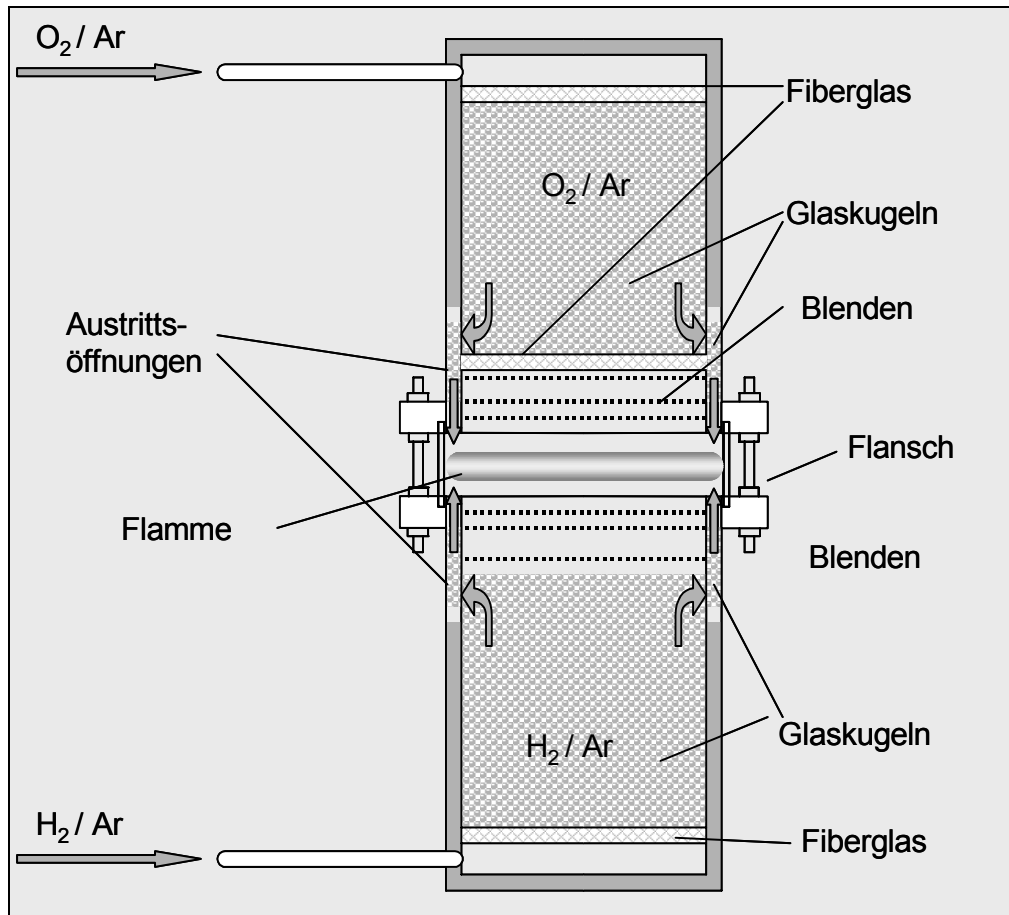


Abbildung 2.5: Flammenreaktor zur Beschichtung von Nanopartikeln der Arbeitsgruppe Katz nach [Hung 1992a]

Bei einer höheren Flammentemperatur werden die SiO_2 -Nanopartikel größer, das heißt, es wird je Partikel mehr SiO_2 -Precursor verbraucht. Daher können nicht ausreichend viele SiO_2 -Nanopartikel entstehen, um die zuvor gebildeten TiO_2 -Nanopartikel vollständig zu bedecken, wie es bei einer niedrigeren Flammentemperatur und mehr entstandenen SiO_2 -Nanopartikeln möglich gewesen wäre. Ein weiteres Indiz für diesen Mechanismus ist die Tatsache, dass die SiO_2 -Schichten immer mindestens 10 nm dick sind, also durchaus immer aus SiO_2 -Nanopartikeln entstanden sein können, die sich zuvor homogen in der Gasphase gebildet haben. Würde die SiO_2 -Beschichtung durch eine heterogene Abscheidung auf den TiO_2 -Nanopartikeln entstehen, sollten auch dünnere Schichten zu finden sein.

In einer weiteren Arbeit wird über die Beschichtung von Nanopartikeln aus Germaniumdioxid (GeO_2) mit amorphem Siliziumoxid nach dem gleichen Verfahren berichtet [Hung 1992b]. Eine Beschichtung von Al_2O_3 -Nanopartikeln mit TiO_2 ist dagegen nicht möglich. Werden der Flamme die entsprechenden Chloride als Precursoren zugeführt, entsteht ein Gemisch aus TiO_2 - und Al_2O_3 -Nanopartikeln. Dieses Verhalten

wird mit der Bildungstemperatur der jeweiligen Oxide begründet. GeO_2 entsteht wie das Titanoxid bei niedrigeren Temperaturen als das SiO_2 , das heißt, es kann nach dem gleichen Mechanismus beschichtet werden. Bei dem System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sind die Bildungstemperaturen gleich. Beide Arten von Nanopartikeln entstehen gleichzeitig in der Flamme, es kommt nicht zur Beschichtung. Daraus wird deutlich, dass dieser Prozess nur für oxidische Stoffsysteme einsetzbar ist, bei denen das eine Oxid bei niedrigeren Temperaturen und damit früher in der Flamme gebildet wird als das andere.

2.2.3 Plasmareaktoren

Die Arbeitsgruppe um Prof. Vollath hat Anfang der neunziger Jahre am Forschungszentrum Karlsruhe ein Verfahren zur Herstellung von nanoskalaren Partikeln entwickelt, das sich an etablierten CVD-Prozessen orientiert und auch dem CVS-Prozess (Chemical Vapor Synthesis) ähnelt. Es werden Precursoren aus dem CVD-Bereich, wie Metallchloride, Carbonyle, Metallocene und organometallische Verbindungen, bei einem Druck von 10-70 hPa mit zugesetzten Gasen derart zur Reaktion gebracht, dass sich durch homogene Keimbildung in der Gasphase Nanopartikel bilden. Zur Herstellung von nanoskalaren Metalloxiden wird Sauerstoff zugesetzt [Vollath 1992], zur Synthese von Nitriden Stickstoff [Vollath 1993a] und Schwefelwasserstoff für die Bildung von Sulfiden [Vollath 1998a]. Die Anregung der Precursoren erfolgt im Unterschied zu herkömmlichen CVD-Prozessen und auch zur CVS-Methode durch ein Mikrowellenplasma und nicht durch die Temperatur wie im Heißwandreaktor. Das Wechselfeld der in die Reaktionszone eingekoppelten Mikrowelle beschleunigt dabei freie Elektronen so stark, dass diese jedes Molekül in der Reaktionszone anregen können und ein Niederdruckplasma gezündet wird. Als Plasmagas wird Argon verwendet, das dem Reaktor zugeleitet wird. Auf diese Weise gelingt die Synthese von oxidischen, nitridischen und sulfidischen Nanopartikeln mit Korngrößen von 4-20 nm. Eine detaillierte Beschreibung der Anlage und der Synthesebedingungen sowie Ergebnisse finden sich in den frühen Veröffentlichungen [Vollath 1992; Vollath 1993b].

Die Mechanismen, die sich im Plasma bei der Synthese der Nanopartikel abspielen, werden wie folgt beschrieben [Vollath 1993c, Vollath 1994a]:

1. Ionisierung und Dissoziation der reaktiven Komponenten des Plasmas, wie Argon, Sauerstoff, Precursoren
2. Reaktion der dissoziierten Teilchen zu kleinsten Metalloxid-Clustern
3. Nukleation der Partikel durch zufällige Kollision von zwei oder mehr Clustern
4. Wachstum der Partikel durch weitere Stöße mit Clustern
5. Koagulation von kleinen Partikeln zu größeren

Der Einsatz eines Plasmas hat den Vorteil, dass für die Synthese der Partikel nicht so hohe Temperaturen eingesetzt werden müssen wie sie ohne das Plasma erforderlich wären. Auf diese Weise kann ein thermisch bedingtes Kornwachstum der Partikel und eine Aggregation zu größeren Partikeln verhindert werden.

Werden zwei Plasmazonen hintereinander verwendet, wie in Abbildung 2.6 gezeigt, und vor jeder Plasmazone ein anderer Precursor eingeleitet, gelingt die Synthese beschichteter Nanopartikel [Vollath 1994b].

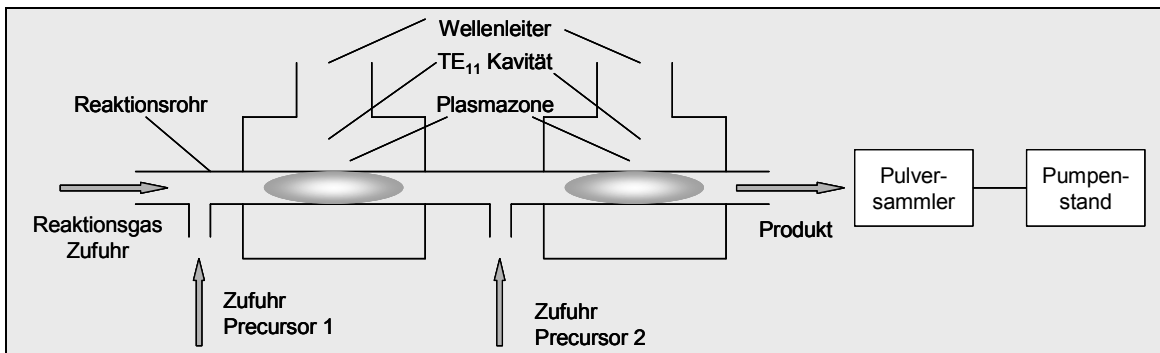


Abbildung 2.6: Plasmareaktor zur Herstellung oxidisch beschichteter Oxid-Nanopartikel durch zwei aufeinander folgende Plasmazonen nach [Vollath 1994b]

So können Al₂O₃-Nanopartikel mit einer Schicht aus ZrO₂ synthetisiert werden. Hierzu wird kurz vor der ersten Plasmazone der Precursor Aluminiumchlorid zugeleitet, aus dem mit dem zugesetzten Sauerstoff Al₂O₃-Nanopartikel entstehen. Diese werden mit dem Gasstrom in die zweite Plasmazone transportiert, vor der der Precursor ZrCl₄ zugeführt wird. Die bereits entstandenen Al₂O₃-Nanopartikel haben einen um zwei Größenordnungen größeren Stoßquerschnitt als kleine ZrO₂-Cluster, die zur Entstehung von ZrO₂-Nanopartikeln führen könnten. Daher ist die Abscheidung einer Zirkonoxidschicht um die Al₂O₃-Partikel sehr viel wahrscheinlicher, als die Entstehung von ZrO₂-Nanopartikeln. Die typischen Synthesebedingungen liegen bei einem Druck von 50 hPa, einem Gasstrom von 75 slm aus einem Gemisch von Argon mit 20% Sauerstoff und einer Temperatur von etwa 500°C. So können durch die Einleitung der jeweiligen Chloride vor den entsprechenden Plasmazonen folgende Partikel hergestellt werden [Vollath 1994b].

- Amorphes Al₂O₃ mit einer Hülle aus kubischem ZrO₂
- Kubisches ZrO₂ mit einem Coating aus Al₂O₃, das bei einer Schichtdicke von 1-1,5 nm amorph ist und ab 2-3 nm Schichtdicke in die kristalline γ -Phase übergeht
- γ -Fe₂O₃ (Maghemit) mit einer Schicht aus kubischem ZrO₂

Aus den Al₂O₃-beschichteten Zirkonoxid-Nanopartikeln und den ZrO₂-beschichteten Eisenoxid-Partikeln sind Formkörper gesintert und untersucht worden. Aus ersteren entsteht ein Al₂O₃/ZrO₂ Nanokomposit, bei dem die einzelnen Zirkonoxid-Nanopartikel

getrennt innerhalb einer Aluminiumoxid-Matrix vorliegen. Durch das Sintern kommt es nicht zu einem Kornwachstum der Nanopartikel [Vollath 1997]. Bei dem Nanokomposit aus $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Partikeln in einer Zirkonoxidmatrix zeigt sich eine Verbesserung der superparamagnetischen Eigenschaften des gesinterten Formkörpers gegenüber einem Sinterkörper aus unbeschichtetem nanokristallinen Maghemit. Die Magnetisierung der Probe aus den beschichteten Partikeln ist bei gleichem Magnetfeld deutlich höher als bei unbeschichteten Partikeln. Das liegt darin begründet, dass unbeschichtete Maghemit-Nanopartikel während des Sinterns durch Kornwachstum und Bildung magnetischer Cluster ihre superparamagnetischen Eigenschaften verlieren [Vollath 1996].

In einer Veröffentlichung [Vollath 1998b] wird kurz die Synthese von Kohlenstoff-beschichtetem SiO_2 erwähnt. Die Reaktionsbedingungen werden so gewählt, dass die Partikel nur eine sehr kurze Aufenthaltsdauer in der Reaktionszone haben. Dadurch wird verhindert, dass der gesamte zur Verfügung gestellte Kohlenstoff durch den vorhandenen Sauerstoff oxidiert wird. Die entstehende Schicht aus amorphem Kohlenstoff ist nur wenige Atomlagen dick.

In derselben Veröffentlichung und in einer weiteren aus demselben Jahr [Vollath 1998c] wird über die Beschichtung von nanokristallinen Oxiden durch Polymere berichtet. Bei dieser Technologie kann auf eine zweite Plasmazone verzichtet werden (siehe Abbildung 2.7).

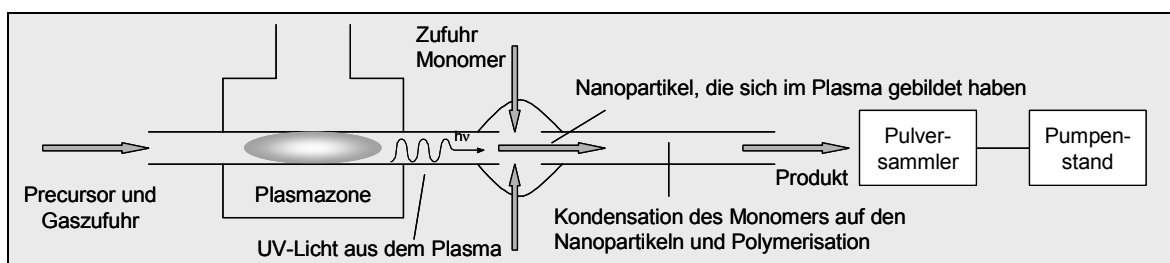


Abbildung 2.7: Plasmareaktor zur Polymerbeschichtung von anorganischen Nanopartikeln nach [Vollath 1998b]

Hinter der Plasmazone wird ein Monomer, wie Methacrylsäure oder Methylmethacrylat eingeleitet. Vollath schlägt als Reaktionsmechanismus vor, dass die zugeleiteten Monermoleküle auf den in der Plasmazone entstandenen oxidischen Nanopartikeln kondensieren und durch UV-Strahlung und Wärme aus der Plasmazone auf den Partikeln polymerisieren. Auf diese Weise werden die Nanopartikel mit einer Polymerschicht umhüllt. So ist die Abscheidung von Polymethacrylsäure (PMA) auf nanokristallinem Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und Mangan-Eisen-Spinell (Fe_2MnO_4) gelungen. Polymethylmethacrylat (PMMA) kann auf Nanopartikeln aus Aluminium- und Zirkonoxid abgeschieden werden. Eine Analyse der Molekulargewichtsverteilung von PMMA auf

Aluminiumoxid-Nanopartikeln zeigt [Vollath 1998c], dass die Polymerschicht vor allem aus Oligomeren besteht, die aus fünf und zehn Monomeren entstanden sind. Aus den mit PMMA beschichteten Al_2O_3 - und ZrO_2 -Nanopartikeln lassen sich bei etwa 50-100°C transparente Formkörper pressen. Durch den Gehalt der keramischen Phase lässt sich der Brechungsindex dieser Komposite einstellen. Die Eisenoxide mit einer Hülle aus PMA lassen sich bei moderaten Temperaturen zu Formkörpern verpressen, die einen ausgeprägten Superparamagnetismus zeigen. Bei diesem Eigenschaftsprofil sind sie mit oben erwähnten ZrO_2 -beschichteten Maghemit-Nanopartikeln vergleichbar, weisen darüber hinaus noch eine leichtere Verarbeitbarkeit auf.

Detaillierte Messungen der magnetischen Eigenschaften des Maghemit-PMA-Nanokomposits finden sich in einer späteren Veröffentlichung [Vollath 1999a]. Weiterhin wird über die Beschichtung von Al_2O_3 -Nanopartikeln mit Isobutylmethacrylat berichtet. Ein weiterer Nanokomposit kann aus MnFe_2O_4 -Nanopartikeln umhüllt mit SiO_2 hergestellt werden [Szabo 1999]. Für solche superparamagnetischen Nanokomposite, erwähnt wird auch ein Komposit aus nanokristallinem Kobaltferrit ($\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$) umhüllt mit SiO_2 , wird bis etwa 400°C eine Erhöhung der Sättigungsmagnetisierung und der Härte gemessen [Vollath 1999b]. Dies wird auf ein Ausheilen von Gitterstörungen in den Nanoferriten zurückgeführt, die Härte erhöht sich durch ein Sintern der SiO_2 -Schicht um die Partikel. In demselben Artikel wird über die Synthese von monoklinen Hafniumoxid-Nanopartikeln berichtet, die mit einer Schicht aus amorphem Al_2O_3 umhüllt sind. Außerdem zeigt ein Vergleich der Suszeptibilitäten verschiedener superparamagnetischer Ferrit-Polymer-Nanokomposite ähnliche Werte wie bei kommerziellen Ferriten. Erstmals erwähnt werden hier Nanokomposite bestehend aus Polymer-beschichteten Nanopartikeln folgender Ferrite: Lithiumferrit, Magnesiumferrit MgFe_2O_4 und Mangan-Zink-Ferrit $(\text{MnZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Über die Polymerhülle werden keine Angaben gemacht. Des Weiteren wird von einer vergrößerten Anlage mit einer kontinuierlichen Pulverabscheidung berichtet, mit der Chargen von 100 g hergestellt werden können.

Durch Strukturuntersuchungen von unbeschichteten ZrO_2 -Nanopartikeln und mit amorphem Al_2O_3 beschichteten Nanopartikeln ist herausgefunden worden, dass das Zirkonoxid bis etwa 500 K kubisch ist und sich dann in die tetragonale Phase umwandelt [Forker 2000]. In unbeschichteten ZrO_2 -Nanopartikeln zeigen sich ab 600 K neben der tetragonalen Phase immer mehr monokline Phasenanteile bis bei 1300 K der Phasenübergang abgeschlossen ist. Im Gegensatz dazu wird durch das Al_2O_3 -Coating bei den beschichteten Nanopartikeln die Bildung des monoklinen Zirkonoxids vollständig unterdrückt.

Bei der Untersuchung verschiedener nanokristalliner Oxide, die mit MMA beschichtet sind (Fe_2O_3 , TiO_2^* Fe_2O_3 , HfO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ und ZnO), mit Hilfe der Infrarot-

Spektroskopie zeigt sich, dass oftmals die Estergruppe des Acrylats in ein Carboxylat-Ion umgewandelt wird, wodurch die Polymerhülle gut auf dem oxidischen Nanopartikel haftet [Lamparth 2002]. Außerdem wird in dieser Veröffentlichung über die Beschichtung von Nanopartikeln mit Perfluoralkanen und fluorierten Acrylaten berichtet, aus denen sich hydrophobe Komposite mit einer verbesserten chemischen und thermischen Beständigkeit herstellen lassen.

Nanokomposite oxidischer Nanopartikel in einer PMMA-Matrix zeigen je nach eingesetztem nanokristallinem Oxid unterschiedlich starke Fluoreszenz [Vollath 2002], die so nicht bei den einzelnen Komponenten gefunden wird. Besonders ausgeprägt ist diese bei Kompositen aus HfO_2 -, ZrO_2 - und ZnO -Nanopartikeln umhüllt mit PMMA. Erstmals werden in dieser Veröffentlichung mit PMMA-beschichtete Nanopartikel aus Wolframoxid (WO_x) und Zinnoxid (SnO_2) erwähnt.

In einem weiteren Artikel wird das Verhalten der komplexen Permittivität in Abhängigkeit von der Frequenz von Nanokompositen beschrieben, die alle auf Al_2O_3 -Nanopartikeln basieren. Für die Beschichtung sind verschiedene fluorierte und auf Acrylaten basierende Monomere verwendet worden [Szabo 2002].

Der sequentielle Aufbau von zwei Plasmareaktoren dieser Gruppe bietet die gleichen Vorteile wie der Ansatz der Gruppe um Prof. Hahn mit den zwei Heißwandreaktoren, also Unabhängigkeit bei der Zusammenstellung der Materialien für Kern und Hülle sowie Änderung der Schichtdicke durch Längenänderungen der Reaktionszonen. Auch die Partikelgröße der beschichteten Nanopartikel ist bei Vollath mit 4-20 nm sehr gering. Im Bereich der Polymerbeschichtung von Nanopartikeln verfügt Vollath über einen einfachen Aufbau mit nur einer Plasmazone, mit dem bereits viele Systeme beschichteter Nanopartikel hergestellt und untersucht worden sind.

Auch mit Hilfe eines Mikrowellenplasmas gelingt die Synthese von nanokristallinen Eisen- und Eisenoxidpartikeln, die mit einer Schicht aus amorphem Kohlenstoff umgeben sind [Chou 1992]. Der Aufbau des Reaktors ähnelt dem von der Arbeitsgruppe um Prof. Vollath. Der Precursor Ferrocen wird mit Hilfe eines Trägergases in den Reaktor geleitet, das mit dem jeweiligen Prozessgas identisch ist. Die Flussrate des Trägergases liegt im Bereich von 10 Standardkubikzentimetern pro Minute (sccm), die des Prozessgases bei 200-300 sccm. Im Reaktor herrscht ein Prozessdruck von 1-2 hPa. Die eingekoppelte Mikrowellenleistung liegt bei 200 W. Der Precursor wird einmal vor der Plasmazone eingeleitet, so dass die Prozessgase mit dem Ferrocen die Plasmazone durchströmen, und einmal hinter der Plasmazone, so dass das Ferrocen nicht durch das Plasma geleitet wird (After-Glow-Verfahren). Bei herkömmlichem Betrieb entstehen Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 30-60 nm, während im After-Glow-Verfahren 10-25 nm

erreicht werden können. Je nach eingesetztem Prozessgas können nanokristalline Eisenpartikel (Einsatz von Wasserstoff) und Eisenoxidpartikel (Einsatz von Argon oder Sauerstoff) erzeugt werden. In jedem Fall sind die Nanopartikel mit einer dünnen Schicht aus Kohlenstoff umhüllt. Die Produktionsrate liegt im Bereich von etwa einem Gramm pro Stunde. Weitere Arbeiten zur Beschichtung von Nanopartikeln sind von dieser Arbeitsgruppe nicht veröffentlicht worden.

Durch die Kombination einer Inert-Gas-Kondensation (IGC, beschrieben beispielsweise bei Gleiter 1982) mit einem Mikrowellenplasma gelingt die Herstellung von Silber-Nanopartikeln, die mit einem silikonartigen Polymer umhüllt sind [Brauneck 1996]. Im ersten Schritt wird in einer Kammer bei einem Druck von 1-20 hPa Silber verdampft. Ein Argongasstrom mit einem Fluss von 50-200 sccm führt die Partikel durch eine Blende in die zweite Kammer, in die ein Mikrowellenplasma mit einer Leistung von 100-200 W eingekoppelt wird. Hier herrscht ein Druck von 0,1-5 hPa, und es wird das Monomer Hexamethyldisiloxan (HMDSO) mit einem Fluss von 10 sccm zugeleitet. Die Partikel werden anschließend auf Substraten abgeschieden, die eine weitere Untersuchung der Partikel ermöglichen, wie zum Beispiel Netzchen für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Auf diese Weise gelingt die Herstellung von Silber-Nanopartikeln mit etwa 20 nm Durchmesser, die mit einer 2 nm dicken Schicht aus polymerisiertem HMDSO umhüllt sind. Weitere Arbeiten sind von dieser Arbeitsgruppe in diesem Bereich nicht durchgeführt worden.

Mit Hilfe von gepulster Laserablation und einem Plasmastrahl ist die Synthese von amorphen Bor-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 5-40 nm möglich, die mit einer Schicht aus kristallinem Bornitrid von mehreren Atomlagen Dicke umhüllt sind [Komatsu 2001]. Die Herstellung wird bei einem Druck von etwa 15 hPa unter Argon und einem Ammoniakfluss von 100 sccm durchgeführt. Die induktiv eingekoppelte Leistung des RF-Plasmastrahls liegt bei 1000 W. Sowohl der Laser als auch der Plasmastrahl werden gepulst und auf ein Substrat aus Bornitrid gerichtet. Laufen beide synchron, werden Hohlkugeln aus amorphem Bor, auf beiden Seiten mit kristallinem Bornitrid beschichtet, mit einem Durchmesser von 100-180 nm hergestellt. Die oben erwähnten beschichteten Bor-Nanopartikel entstehen bei unsynchronisiertem Betrieb des Lasers und Plasmastrahls.

Diese drei beschriebenen Ansätze ähneln bereits beschriebenen Versuchsaufbauten. Bei Chou wird ein Precursor durch ein Plasma zersetzt, wodurch die Eisen- oder Eisenoxid Nanopartikel entstehen. Die Beschichtung durch den Kohlenstoff ist auf den eingesetzten Precursor Ferrocen ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) zurückzuführen, der einen hohen Überschuss an Kohlenstoffatomen je Eisenatomen liefert. Daher ist dieser Ansatz schlecht auf andere Kern-Hülle-Systeme übertragbar. Ähnliches gilt für das Experiment von Komatsu, welches

auf die Zersetzung eines Bornitrid-Substrates unter Zusatz von Ammoniak zugeschnitten ist.

Der Versuchsaufbau von Brauneck ähnelt dagegen den Reaktoren von Vollath und Hahn, da er aus je einem Reaktor für die Synthese der Nanopartikel und einem für die Beschichtung der zuvor entstandenen Partikel besteht. Unterschiedlich ist, dass hier eine Kombination aus einem physikalischen Prozess (Inert-Gas-Kondensation) zur Partikelherstellung mit einem chemischen (Zersetzung des Precursors im Plasma) zur Beschichtung der Partikel verwendet wird. Da diese Prozesse sich in Bezug auf die notwendigen Bedingungen wie zum Beispiel den Prozessdruck unterscheiden, lassen sich Partikelentstehung und –beschichtung nicht so gut aufeinander abstimmen. So muss bei Brauneck eine Blende zwischen die einzelnen Reaktoren gesetzt werden. Dieses schränkt die Flexibilität dieses Prozesses ein.

2.2.4 Andere Reaktoren

Eine pyrolytische Technik zur Kohlenstoff-Beschichtung von Magnesiumoxid beschreibt Bedilo [Bedilo 2002]. Bei 650°C wird eine Zersetzung von Magnesium-Methoxid ($((\text{CH}_3\text{O})_2\text{Mg})$) unter Stickstoff durchgeführt. Dadurch entstehen Magnesiumoxid-Nanopartikel mit einer spezifischen Oberfläche von 260 m²/g, die mit einer Schicht aus amorphem Kohlenstoff beschichtet sind. Bei dieser Veröffentlichung bleibt kritisch anzumerken, dass die Autoren als Nachweis für die Beschichtung des Magnesiumoxids ausschließlich das Verhalten gegenüber Feuchtigkeit anführen. Dass die so hergestellten Magnesium-Nanopartikel durch Luftfeuchtigkeit nicht in Magnesiumhydroxid überführt werden, wie es für MgO-Nanopartikel aus einer Flüssigphasensynthese der Fall ist, dient als Nachweis für eine schützende Beschichtung aus Kohlenstoff. Allerdings könnte dieses Verhalten auch auf die hohen Temperaturen während der Synthese zurückzuführen sein. Nanopartikel, die auf diese Weise hergestellt worden sind, weisen häufig eine geringere Reaktionsfreudigkeit auf als Partikel, die in der Flüssigphase hergestellt worden sind, da aufgrund der hohen Temperatur während der Synthese weniger Hydroxylgruppen an der Oberfläche der Partikel vorhanden sind. Leider haben die Autoren auf die Untersuchung mit einem TEM verzichtet.

2.3 Ex-situ Ansätze

Ein neuer Ansatz zur Polymer-Beschichtung von Partikeln in einem Plasma wird von der Gruppe um Prof. Matsoukas [Cao 2002] durchgeführt. In ihrer Veröffentlichung ist von einem staubigen Plasma die Rede. Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, dass die Partikel in

einem Plasma negativ geladen sind. Das Plasma wird kapazitiv eingekoppelt, und die untere Kondensatorplatte wird mit einer negativen Vorspannung (Bias) versehen. Dadurch können die Partikel durch die elektrostatische Kraft ausgehend von der Kondensatorplatte im Plasma zum Schweben gebracht werden. An dieser Stelle werden sie für die Dauer des Beschichtungsvorganges lokalisiert. Auf diese Weise gelingt die Beschichtung von SiO_2 -Partikeln mit Größen von 200-1500 nm bei einem Druck von etwa 20 Pa mit einem Plasmapolymer. Die eingekoppelte Leistung beträgt 30 W. Als Plasmagas wird Argon mit einem Fluss von 5 sccm verwendet. Der Monomermassenfluss, eingesetzt werden Isopropanol, Styrol und Ethen, wird als sehr gering bezeichnet, aber nicht näher spezifiziert. Die Partikelmenge, die pro Versuch in dem Reaktor beschichtet werden kann, liegt bei etwa 10 μg . Sehr gleichförmige Polymerschichten mit einer Dicke von 10 nm bis weit über 100 nm auf den SiO_2 -Partikeln erhält man mit dem Monomer Isopropanol [Cao 2002]. Die Schichtdicke kann dabei über die Versuchsdauer eingestellt werden. Auch durch Ethen und Styrol lassen sich Schichten mit Dicken von 10-20 nm abscheiden [Cao 2001]. Die Schichten aus Styrol sind nicht homogen. Bei einem höheren Prozessdruck scheidet sich das Styrol in Partikelform auf dem SiO_2 ab.

Eine andere Möglichkeit zur Beschichtung von bereits synthetisierten Nanopartikeln wird von der Gruppe um Prof. Shi vorgeschlagen [Shi 2001]. Hier wird ein Niederdruckplasma mit einem Wirbelschichtreaktor kombiniert (siehe Abbildung 2.8).

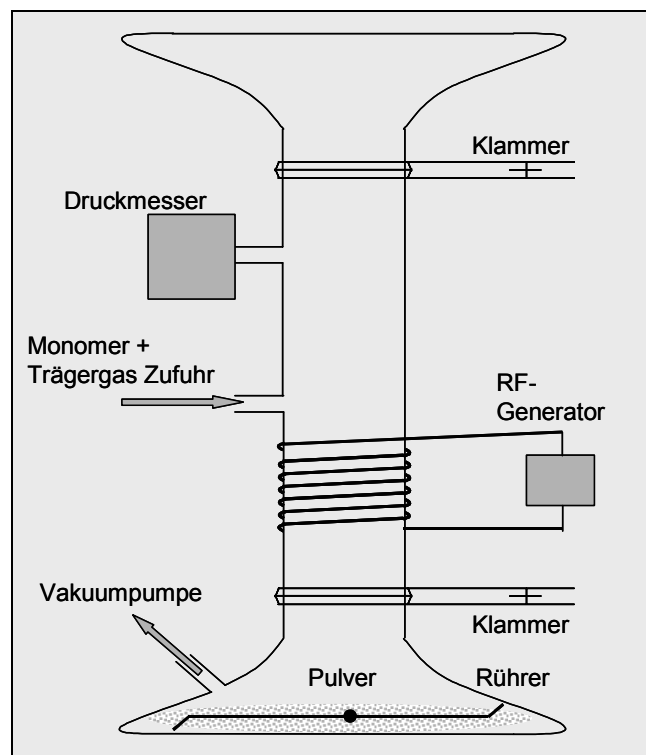


Abbildung 2.8: Plasma-Wirbelschicht Reaktor zur ex-situ Beschichtung von kommerziellen Nanopartikeln nach [Shi 2001]

Die Wirbelschicht wird allerdings nicht durch einen Gasstrom durch eine poröse Bodenplatte, sondern durch einen sich sehr schnell drehenden Rührer erzeugt. Der Rührer soll für eine gute Durchmischung und einen gleichmäßigen Kontakt der Partikel mit der Plasmazone ausreichen. Das radiofrequente Wechselfeld wird induktiv mit einer Leistung von 10-20 W eingekoppelt, so dass das Plasma etwa 15 cm über den durchgewirbelten Partikeln brennt. Über die Massenflüsse des Plasmagases, das auch nicht näher spezifiziert wird, und des Monomers werden keine Angaben gemacht. Der Prozessdruck liegt bei 25-70 Pa und wird über die zugeführten Gase und die Vakuumpumpe eingestellt. Je Versuch können bis zu 40 g Nanopartikel in einer Versuchszeit von 240 min beschichtet werden. In der ersten Veröffentlichung [Shi 2001a] werden Al_2O_3 -Nanopartikel mit Korngrößen von 10-150 nm mit einer 1-2 nm dicken Polymerschicht aus Pyrrol umhüllt. In einem Konferenzbeitrag wird über die Mehrfachbeschichtung von Al_2O_3 -Nanopartikeln mit jeweils 2 nm dicken Schichten aus Pyrrol, HMDSO und wieder Pyrrol berichtet [Shi 2001b].

Die mit Pyrrol beschichteten Al_2O_3 -Nanopartikel sind zu Pellets verarbeitet und gesintert worden und mit Pellets aus unbeschichteten Al_2O_3 -Nanopartikeln verglichen worden [Shi 2002a]. Die gepressten Körper aus beschichteten Nanopartikeln zeigten bereits ab einer Sintertemperatur von 250°C 95% der theoretischen Dichte von Al_2O_3 . Auch auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist einer deutlich geringere Porosität der Presslinge im Vergleich zu unbeschichteten Al_2O_3 -Nanopartikeln zu erkennen. Werden die Pellets bei 1000°C 12 Stunden lang gesintert, sind die Pellets aus beschichteten Nanopartikeln ebenfalls dichter und weisen zudem eine deutlich geringere Korngröße auf. Dies wird dem Kohlenstoff zugeschrieben, der nach der Pyrolyse des Polymers zwischen den Partikel bleibt und ein Kornwachstum verhindert.

Die Abscheidung von circa 15 nm dicken Schichten aus Acrylsäure gelingt mit dem gleichen Verfahren auf ZnO-Nanopartikeln mit Durchmessern von 30-200 nm [Shi 2002b, He 2002]. Die Plasmaabscheidung der Polymerschichten wird bei eingekoppelten Leistungen von 15-80 W durchgeführt. Polymerschichten, die bei bis zu 30 W Leistung abgeschieden worden sind, lösen sich in Wasser auf. Die anderen Schichten sind durch die Plasmapolymersisation ausreichend vernetzt, so dass sie wasserunlöslich sind.

Weiterhin gelingt der Arbeitsgruppe die Beschichtung von Kohlenstoff-Nanotubes mit Pyrrol [Shi 2002c]. Bemerkenswert ist, dass die Nanotubes mit einem Innendurchmesser von etwa 100 nm und einer Wandstärke von rund 15 nm sowohl innen als auch außen beschichtet worden sind. Die innere Schicht hat eine Dicke von 1-3 nm, während die äußere etwa doppelt so stark ist. Bei diesen Versuchen sind 0,3 g kommerzieller Nanotubes innerhalb von 30 min beschichtet worden.

Zu diesen ex-situ Methoden zur Beschichtung von Nanopartikeln bleibt anzumerken, dass die verwendeten Pulver nicht, wie bei Matsoukas, oder nur zu einem geringen Masseanteil, wie bei Shi, aus Nanopartikeln mit einem Durchmesser von weniger als 100 nm bestehen. Die Tendenz von Partikeln dieser Größe, sich zu Agglomeraten zusammen zu lagern, die dann komplett beschichtet werden, ist um Größenordnungen kleiner als bei Nanopartikeln mit Durchmessern von 10-50 nm. Aus den Veröffentlichungen geht nicht hervor, ob die eingesetzten Techniken zur Dispergierung der Partikel in der Gasphase, das Dusty Plasma und die Wirbelschicht mit Hilfe eines Rührers, auch für deutlich kleinere Nanopartikel geeignet sind. Im Gegenteil zeigt Matsoukas in seinen beiden Veröffentlichungen TEM-Aufnahmen von Partikeln mit einem Durchmesser von 200-600 nm, die aufgrund ihrer Polymerbeschichtung an ihren Berührungspunkten zusammengeschmolzen sind. Auch ist die Chargenmenge pro Versuch mit 10 µg sehr gering.

Shi schreibt in seinen Zeitschriftbeiträgen von Al_2O_3 mit Korngrößen von 10-150 nm und ZnO mit Durchmessern von 30-200 nm, allerdings zeigen die TEM-Aufnahmen, nur sehr wenige beschichtete Al_2O_3 -Nanopartikel mit Durchmessern von 10-50 nm. Die meisten beschichteten Nanopartikel sind deutlich größer als 100 nm. Dieses gilt auch für das eingesetzte, unbeschichtete Al_2O_3 -Nanopulver. Im Bereich des Zinkoxids werden ausschließlich beschichtete Partikel mit einem Durchmesser von etwa 500 nm dargestellt. Leider werden von den Autoren keine Dispergierexperimente durchgeführt, insofern ist nicht klar, ob es durch die Beschichtung zu einer Agglomeration der Partikel oder zu beschichteten Agglomeraten kommt, die nicht mehr aufgebrochen werden können. Auch die Leistungsfähigkeit dieser durchaus vielversprechenden Methode bei Nanopartikeln mit Korngrößen im Bereich von 10-50 nm kann nur schwer beurteilt werden.

2.4 Vergleich der Methoden

Die Möglichkeiten zur Herstellung von beschichteten Nanopartikeln durch physikalische Techniken bleiben auf metallische Nanopartikel begrenzt, die mit Schichten aus amorphem Kohlenstoff oder Graphit umhüllt sind. Weiterhin können Oxid-beschichtete metallische Nanopartikel entstehen, wenn die Oberfläche der durch diese Verfahren hergestellten unbeschichteten, metallischen Nanopartikel durch Luftsauerstoff unkontrolliert oxidiert wird. Andere anorganische Beschichtungen sind nicht durchführbar. Auch die Herstellung anorganischer Kerne ist schwierig, da diese oftmals hohe Verdampfungstemperaturen haben. Weiterhin ist eine Polymerbeschichtung der Partikel mit Hilfe dieser Methoden nicht durchführbar, da die eingesetzten Temperaturen zur Verdampfung der Metalle für eine Polymerdeposition zu hoch sind. Die Tabelle 2.1 vergleicht noch einmal verschiedene physikalischen Herstellungsmethoden und die Arten von Partikeln, die erhalten werden.

Tabelle 2.1: Vergleich der physikalischen Methoden

	Plasmafackel (Majetich)	Lichtbogen (Setlur, Saito, u.a.)	VERL (Eifert)	Feste org. Matrix (Klabunde)
Metall. Teilchen + Graphithülle	X	X		
Metall. Teilchen + ox. Oberfläche	X	X		X
Metall. Teilchen in Dispersion			X	

Die vorgestellten Methoden zur ex-situ Beschichtung von Nanopartikeln zeigen interessante Ergebnisse. Allerdings ist keinesfalls klar, ob diese Techniken für Nanopartikel mit Korngrößen deutlich unter 100 nm eine Beschichtung der einzelnen Partikel ermöglichen. Hierzu ist es notwendig, dass die bei Nanopartikeln dieser Größenordnung zwangsläufig vorhandenen Agglomerate durch die in den Reaktoren herrschenden Bedingungen aufgebrochen werden. Leider sind solch Experimente mit diesen Versuchsreaktoren noch nicht durchgeführt worden.

Im Bereich der chemischen Synthesemethoden sind die Einsatzmöglichkeiten des Flammenreaktors und die Verwendung von einem Heißwandreaktor zur Herstellung von beschichteten, anorganischen Partikeln eingeschränkt (Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2: Vergleich der chemischen Methoden

	Flamme (Katz)	Heißwandreaktor (Kodas)	MW-Plasma (Vollath)	CVS (Hahn)
Anorg. Teilchen + anorg. Hülle	X	X	X	X
Anorg. Teilchen + Polymerhülle			X	X (Plasma)
Hülle / Teilchen austauschbar			X	X

Die besten Möglichkeiten zur Synthese von beschichteten Nanopartikeln bieten die beiden Entwicklungen der Gruppen Hahn und Vollath, die aus zwei aufeinander folgenden Reaktoren bestehen. Jeweils im ersten Reaktor kommt es durch homogene Keimbildung in der Gasphase zur Bildung der Nanopartikel, die mit dem Gasstrom in den zweiten Reaktor getragen werden, in dem sie einzeln beschichtet werden. Da die Beschichtung in-situ direkt nach der Entstehung der Nanopartikel abläuft, können die Teilchen nicht agglomerieren, sondern werden jedes einzeln für sich beschichtet. Die beiden Systeme unterscheiden sich prinzipiell nur in der Zuführung der Energie, die für die Bildung der Nanopartikel und deren Beschichtung benötigt wird. Bei Vollath werden die Precursoren durch ein Mikrowellenplasma angeregt, während Hahn Heißwandreaktoren verwendet. Da die

Bedingungen wie Temperatur und die zugeführten Precursoren für jeden Reaktor individuell eingestellt werden können, lassen sich eine Vielzahl unterschiedlicher Kern-Hülle-Systeme synthetisieren. So gelingt beiden Gruppen die Herstellung von anorganischen und polymeren Beschichtungen auf den verschiedensten oxidischen Nanopartikeln. Bestehen Kern und Hülle jeweils aus anorganischen Stoffen, so kann auch die andere Kombination dieses Systems synthetisiert werden.

Die beschichteten Nanopartikel haben bei beiden Arbeitskreisen Korngrößen von 4-20 nm und sind damit deutlich kleiner als die Nanopartikel, die über die anderen Reaktoren hergestellt werden können. In ihren Veröffentlichungen ist beiden Gruppen der Nachweis gelungen, dass jeder Nanopartikel durch diese Verfahren einzeln beschichtet wird. Vollath zeigt dieses anhand der superparamagnetischen Formkörper, die sich bei 250°C durch Pressen herstellen lassen. Der Superparamagnetismus kann nur auftreten, wenn die einzelnen Nanopartikel sich nicht berühren, sondern durch eine Beschichtung voneinander getrennt sind. Die Gruppe um Hahn weist nach, dass sich mit Al_2O_3 beschichtete ZrO_2 -Nanopartikel bis auf 30 nm dispergieren lassen und damit deutlich besser dispergierbar sind als unbeschichtete. Weiterhin kann die Beschichtung durch TEM- und EXAFS-Untersuchungen nachgewiesen werden.

Diese beiden Beispiele zeigen die Leistungsfähigkeit der beiden Herstellungsmethoden und die Veränderungen der Eigenschaften, die durch Beschichtungen von Nanopartikeln erzielt werden können.

3 Charakterisierungsmethoden

3.1 Profilometrie

Bevor die Nanopartikel beschichtet werden, werden zunächst aus den Monomeren im Plasma unter idealen Bedingungen Polymerfilme auf Glassubstraten abgeschieden, um die Depositionsrate der Plasmapolymere zu ermitteln. Die Schichtdicken der auf den Glassubstraten abgeschiedenen Filme sind mit einem Profilometer Dektak IIa von Sloan Technology bestimmt worden. Die Rauigkeit der Oberfläche wird bei diesem Verfahren durch einen Stift mit einer Diamantspitze mit 12,5 μm Radius bestimmt. Bei Beginn der Messung senkt sich dieser Stift auf die Schicht, und die Probe wird unter dem Stift um eine bestimmte Länge verschoben. Durch Rauigkeiten auf der Oberfläche wird der Stift vertikal bewegt. Diese Bewegungen werden in elektrische Signale umgewandelt, auf einem Monitor angezeigt und ausgewertet.

Für die Schichtdickenbestimmung wird der Polymerfilm mit einer stählernen Pinzette bis auf das Substrat geritzt. Die Pinzette ist härter als die Polymerschicht und entfernt diese vollständig, ohne das Glassubstrat zu beschädigen. Das Profilometer misst demnach einen bis auf das Substrat reichenden Graben. Die Tiefe des Grabens entspricht der Schichtdicke.

3.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (Transmission Electron Microscopy, TEM) wird die Probe von einem Elektronenstrahl durchstrahlt. Für die Darstellung werden die Elektronen genutzt, die durch die Probe hindurchgelangt sind. Daher muss die Probe sehr dünn und die Energie des Elektronenstrahls sehr hoch sein. Bei der Untersuchung von Nanopartikeln werden diese dispergiert und auf einem speziellen Träger verteilt. Dadurch liegen die Nanopartikel fein verteilt vor und können einzeln betrachtet werden.

Mit Hilfe der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie können die Strukturen der Nanopartikel abgebildet werden. Insbesondere können die Netzebenen eines kristallinen Kerns von dem irregulären Netzwerk einer amorphen Schicht unterschieden werden, da durch die regelmäßige Anordnung der Atome in den Netzebenen Interferenzmuster des gebeugten Strahls mit dem Primärstrahl entstehen. Im Gegensatz

dazu liefert eine amorphe Schicht einen gleichmäßigen Absorptionskontrast. Die Aufnahmen wurden mit einem TEM vom Typ Philips CM 20 bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt.

Für die TEM-Aufnahmen der Presslinge und des Nanokomposits in Kapitel 14 sind die Proben in ein Kunstharz eingebettet worden. Die eingebetteten Kunststoffproben werden mit einem Mikrotom in circa 60-80 nm dünne Scheiben geschnitten, dann auf ein Kupfernetzchen von rund 3 mm aufgebracht und anschließend mit Kohlenstoff besputtert. Die Messungen sind mit einem TEM der Firma Jeol (Jeol 200CX) durchgeführt worden.

3.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction) werden kristalline Phasen qualitativ bestimmt. Weiterhin kann bei kristallinen Nanopartikeln die Korngröße aus der Breite der Reflexe des Diffraktogramms ermittelt werden. Die Diffraktogramme sind entweder in Reflexion an einem Bragg-Brentano-Diffraktometer (Siemens D5000) oder in Transmission an einem Pulverdiffraktometer (STOE STADI P) mit gekrümmten, ortsempfindlichen Detektor jeweils mit Cu-K α Strahlung gemessen worden.

3.3.1 Phasencharakterisierung

Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung in der gleichen Größenordnung liegt wie die Abstände der Netzebenen in einem Kristall, kommt es bei der Streuung der Röntgenstrahlen an den Atomkernen zur Interferenz. Diese Interferenz ist bei konstanter Wellenlänge der Röntgenstrahlung je nach Einfallswinkel und Netzebenenabstand konstruktiv oder auslöschend. Bei konstruktiver Interferenz (Beugung) steigt die Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung stark an, im Diffraktogramm ist bei einem bestimmten Winkel ein Reflex erkennbar. Die Bragg-Gleichung (3.1) gibt den Zusammenhang zwischen den Einfallswinkel der Röntgenstrahlung, der Wellenlänge der Röntgenstrahlung und dem Netzebenenabstand an, der bei einer Beugung erfüllt sein muss.

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

mit d_{hkl} = Netzebenenabstand in nm

θ = Beugungswinkel

n = Beugungsordnung

λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung in nm

(hier Cu-K α = 0,154 nm).

Weil die Netzebenenabstände für die jeweilige kristalline Phase spezifisch sind, lässt sich über das Diffraktogramm die kristalline Phase eines Stoffs bestimmen. Dazu wird das Diffraktogramm mit den Werten aus der Diffraktogramm-Datenbank [ICDD 2002] verglichen.

3.3.2 Korngrößenbestimmung

Bei nanokristallinen Partikeln ist der Übergang zwischen auslöschender Interferenz und Beugung deutlich unschärfer als bei mikrokristallinen Proben, da sehr viel weniger Netzebenen zur Beugung beitragen. Dadurch kommt es bei kristallinen Nanopartikeln zu einer Reflexverbreiterung. Diese ist umso größer je kleiner die Körner sind. Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung (3.2) lässt sich die Korngröße aus der Halbwertsbreite eines Reflexes ermitteln, wenn Mikrospannungen und instrumentelle Verbreiterungen vernachlässigt werden [Scherrer 1918]. Die Formel ist bis zu einer Korngröße von maximal 150 nm verwendbar.

$$d_K = \frac{K \cdot \lambda \cdot \frac{180}{\pi}}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.2)$$

- mit d_K = mittlerer Kristallitdurchmesser in nm
 K = Konstante (Formfaktor), deren Wert wegen der Annahme kugelförmiger Kristallite mit 1,0 angenommen wurde
 λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung in nm
(hier $\text{Cu}_{K\alpha} = 0,154 \text{ nm}$)
 θ = Position des ausgemessenen Reflexes ($^\circ 2\theta$)
 β = Halbwertsbreite des ausgemessenen Reflexes ($^\circ 2\theta$)

Durch diese Formel lässt sich ausschließlich die Größe kristalliner Partikel, also die Korngröße, ermitteln. Die Größe von amorphen Partikeln, Agglomeraten kristalliner Partikel oder von kristallinen Partikeln mit einer amorphen Schicht, wie zum Beispiel Polymer-beschichtete Nanopartikel, kann mit dieser Methode nicht bestimmt werden. Die Größe solcher Partikel wird im Folgenden als Teilchengröße bezeichnet.

3.4 Stickstoffadsorption (BET)

Bei diesem Verfahren wird das Ad- und Desorptionsverhalten eines Gases auf der Probe in Abhängigkeit des Drucks bestimmt. Dabei bleibt die Temperatur konstant, es werden Adsorptions- und Desorptionsisothermen gemessen. Üblicherweise ist das adsorbierte Gas (Adsorbat) Stickstoff, und die Messung findet unter Kühlung durch flüssigen Stickstoff bei

77 K statt. Bei Adsorptionsprozessen hängt die Belegung der Substratoberfläche von dem Druck der Adsorbatmoleküle in der Gasphase ab, da zwischen den Molekülen auf dem Substrat und in der Gasphase ein Gleichgewicht herrscht. Nachdem sich bei langsamer Erhöhung des Stickstoff-Partialdrucks auf der Probe eine Monolage aus Adsorbatmolekülen gebildet hat, kommt es zu einer Belegung mit Multilagen, wobei adsorbierte Moleküle wieder als Substrat fungieren. Die Druckabhängigkeit der Belegung der Probenoberfläche wird durch die Adsorptionsisothermen charakterisiert. Sie werden ermittelt, indem der Probe Punkt für Punkt bekannte Mengen an Gas zugeführt werden und der Gleichgewichtsdruck bestimmt wird. Die Desorptionsisothermen werden dadurch bestimmt, dass der Druck im Probenraum verringert wird, und die dadurch frei werdende Gasmenge gemessen wird. Je nach Druckbereich, in dem die Adsorption bestimmt wird, können unterschiedliche Informationen erhalten werden.

Mit Hilfe der Adsorptionsisotherme (nach Brunauer, Emmet, Teller, BET) in einem bestimmten Druckbereich kann die spezifische, offene Oberfläche von Partikeln, Presslingen und gesinterten Werkstücken bestimmt werden [Brunauer 1938]. In diesem Druckbereich, üblicherweise bei einem relativen Druck von 0,05-0,30, verläuft die Isotherme linear, da nur eine Monolage von Molekülen auf der Probe adsorbiert. Durch die BET-Gleichung (3.3) und die Gleichung (3.4) lässt sich die spezifische Oberfläche der Probe ermitteln.

$$\frac{1}{W \left(\left(p_{\text{rel}} \right)^{-1} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \cdot p_{\text{rel}} \quad (3.3)$$

mit p_{rel} = relativer Druck (p/p_0),
 W = Masse des adsorbierten Gases beim relativen Druck p/p_0 ,
 W_m = Masse einer Monolage des Adsorbats,
 C = BET-Konstante, die von der Adsorptions-Enthalpie abhängt;

$$S = \frac{W_m \cdot N \cdot A}{M \cdot w} \quad (3.4)$$

mit S = spezifische Oberfläche
 W_m = Masse einer Monolage des Adsorbats,
 N = Avogadrozahl,
 A = Querschnittsfläche des Adsorbats,
 M = molare Masse des Adsorbats
 w = Probenmasse.

Bei Pulvern kann unter Annahme von gleichen Partikelgrößen und nicht vorhandener Agglomeration die Partikelgröße bestimmt werden. Nimmt man für die Teilchen eine

kugelförmige Gestalt und Monodispersität an, lässt sich die Partikelgröße mit Gleichung (3.5) abschätzen.

$$d_T = \frac{6}{S \cdot \rho} \quad (3.5)$$

mit d_T = mittlerer Teilchendurchmesser,
 ρ = Dichte der Probe,
 S = spezifische Oberfläche der Probe.

Durch den Verlauf der Adsorptionsisothermen [Brunauer 1940] und die Form der Hysterese [de Boer 1958] zwischen der Ad- und Desorptionsisotherme lassen sich Aussagen über die Art, Form und Größe der Poren in der untersuchten Probe treffen. Das Ende der Adsorptionsisothermen ist erreicht, wenn die Poren mit flüssigem Adsorbat vollständig gefüllt sind. Das gesamte Porenvolumen lässt sich anhand der gesamten zugeführten Adsorbatmenge ableiten (Gleichung (3.6)).

$$V_{\text{liq}} = \frac{P_a \cdot V_{\text{ads}} \cdot V_m}{R \cdot T} \quad (3.6)$$

mit V_{liq} = Volumen an flüssigem Adsorbat in den Poren,
 P_a = Umgebungsdruck
 V_{ads} = Volumen des gesamten zugeführten Adsorbats
 V_m = molares Volumen des flüssigen Adsorbats,
 R = allgemeine Gaskonstante,
 T = Umgebungstemperatur.

Die Porengrößenverteilung wird je nach Form der Hysterese an der Ad- oder Desorptionsisotherme bestimmt. Üblicherweise wird dabei der Desorptionszweig verwendet. Bei Poren, die die Form von Tintenfäsern haben, sollte allerdings die Adsorptionsisotherme verwendet werden. Eine gebräuchliche Methode zur Ermittlung der Porengrößenverteilung ist von Barrett, Joyner und Halenda entwickelt worden (BJH-Methode) [Barrett 1951].

Sämtliche Messungen sind an einem Adsorptionsmessgerät Quantachrom Autosorb 3B bei 77 K (in flüssigem Stickstoff) durchgeführt worden. Als Adsorptionsgas wird Stickstoff verwendet. Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche werden 5-Punkt BET-Messungen benutzt, für die Porengrößenverteilung werden komplette Adsorptions- und Desorptionsisothermen aufgenommen. Um die mittleren Teilchendurchmesser zu bestimmen (Formel (3.5)), werden die theoretischen Dichten der jeweiligen Phasen verwendet. Vor den Messungen werden die Proben bei 100°C im Vakuum entgast, und die Probenmasse mit einer elektronischen Waage auf 0,1 mg genau bestimmt.

3.5 Fourier-Transform Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die Infrarot-Spektroskopie ermöglicht eine qualitative Analyse von Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern. Häufig wird sie für die Erkennung von organischen Verbindungen verwendet. Die Energien der Schwingungen der Atome in einem Molekül oder Festkörper liegen im Bereich des infraroten Lichts. Wird ein Spektrum infraroten Lichts auf eine Probe eingestrahlt, wird es bei den Energien absorbiert, bei denen es Schwingungen der Atome in der Probe anregt. Es entsteht ein IR-Spektrum mit charakteristischen Absorptionsbanden, anhand derer sich die typischen Molekülschwingungen in der Probe identifizieren lassen. Diese Schwingungen lassen Rückschlüsse auf die chemische Struktur der Probe zu. Die Fourier-Transform Spektroskopie bietet die Möglichkeit, IR-Spektren sehr schnell aufzunehmen, indem der IR-Strahl mit einem Michelson-Interferometer geteilt wird und mit sich selbst interferiert. Aus dieses Interferogramm wird durch eine Fourier-Transformation das ursprüngliche IR-Spektrum berechnet.

Sämtliche IR-Spektren sind mit einem Fourier-Transform-Spektrometer Typ Perkin-Elmer 1750 mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} (Wellenzahlen) im Bereich von $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ bei 20 Wiederholungen in Transmission durchgeführt worden. Die pulverförmigen Proben sind mit Kaliumbromid vermischt und zu Presslingen verarbeitet worden. Diese Kaliumbromid-Presslinge bestehen aus 200 mg KBr und 1,5 mg Probe. Sie sind in einem Presswerkzeug mit einem Durchmesser von 13 mm bei einer Last von zehn Tonnen zwei Minuten lang gepresst worden, was einem Druck von 753 MPa entspricht. Vor jeder Messreihe ist der Hintergrund bestimmt worden, indem ein Pressling aus reinem Kaliumbromid vermessen worden ist. Dieser Hintergrund ist jeweils von den Spektren der Presslinge, die die Proben enthalten, abgezogen worden. Dadurch erhält man das Infrarotspektrum der pulverförmigen Proben.

3.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Durch die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) lassen sich die chemische Zusammensetzung und die Bindungsverhältnisse einer Probe untersuchen. Da Elektronen, die aus der Probe stammen, untersucht werden, ist diese Methode sehr oberflächenspezifisch. Die Informationstiefe beträgt etwa 0,5–3 nm.

Durch Röntgenstrahlen mit einer Energie im Bereich von 1000 eV werden Elektronen aus der Probe herausgeschlagen und energiedispersiv analysiert. Dadurch lässt sich die Bindungsenergie ermitteln, mit der die Elektronen an die Atome in der Probe gebunden

gewesen sind. Dieses ist möglich, da die oberflächennahen Elektronen die Probe verlassen, ohne durch Streuverluste Energie abzugeben. Für diese gilt die Gleichung (3.7).

$$h\nu = E_{kin} + E_B^V(k) \quad (3.7)$$

mit h = Planck'sches Wirkungsquantum,
 ν = Frequenz der einfallenden Röntgenstrahlung,
 E_{kin} = kinetische Energie der emittierten Elektronen,
 $E_B^V(k)$ = Bindungsenergie der Elektronen zum Vakuum.

Diese Elektronen verursachen die charakteristischen Peaks, da die Bindungsenergien der Elektronen jedem Element spezifisch zugeordnet werden können. Ist also ein Element in den obersten Monolagen der Probe vorhanden, entsteht bei der entsprechenden Bindungsenergie ein Signal im Spektrum. Neben diesen Photoelektronen verlassen auch Augerelektronen die Probe. Diese entstehen, wenn ein Elektron aus einer höheren Schale auf einen freien Platz in einer inneren Schale fällt. Die dabei frei werdende Energie wird durch ein Auger-Elektron abgegeben, welches die Probe verlässt. Die Energien der Auger-Elektronen sind ebenfalls elementspezifisch. Allerdings hängt ihre kinetische Energie, im Gegensatz zu der der Photoelektronen, nicht von der eingestrahlten Energie ab.

Die genaue Position eines Peaks hängt auch von der chemischen Umgebung des Atoms ab, von dem das Elektron abgespalten wird. Hat dieses Atom stark elektronegative Nachbarn, wie Sauerstoff oder Fluor, dann sind die Elektronen an diesem Atom stärker gebunden, da ihm durch die Nachbarn bereits Elektronendichte entzogen wird. Der Peak dieses Atoms ist zu höheren Bindungsenergien verschoben. Daher lassen sich aus der chemischen Verschiebung eines Peaks Rückschlüsse auf die Struktur und die Bindungsverhältnisse in der untersuchten Probe ziehen.

Die Aufnahmen sind an einer XPS-Anlage durchgeführt worden, die mit einem konzentrischen Halbkreis-Analysator (Physical Electronic 5700) zur energiedispersiven Analyse der emittierten Elektronen ausgestattet ist. Die Anregung erfolgt mit einer Standard-Magnesium-Röntgenröhre mit einer Energie von 1253,6 eV und einer Leistung von 300 W. Der Probenwinkel beträgt 45°. Die Übersichtsspektren sind mit einer Schrittweite von 0,8 eV von 1200-0 eV Bindungsenergie bei einer Dauer von 100 ms je Schritt durchgeführt worden. Die Passenergie des Analysators beträgt 187,85 eV. Bei den Detailaufnahmen beträgt die Schrittweite 0,05 eV für eine Dauer von 100 ms. Die Passenergie liegt bei 5,85 eV oder 11,7 eV. Für jede Detailmessung sind 5-10 Scans des jeweiligen Bereichs aufgenommen worden.

Das Substrat, in das die Nanopulver eingedrückt werden, ist Indium, da dessen Emissionen kaum in den Bereichen anderer Elemente liegen. Nach der Belegung des Indiumsubstrats

mit Partikeln werden diese auch von oben zum Schutz vor Verschmutzungen mit einer Indiumfolie bedeckt, die erst kurz vor dem Einschleusen in das Spektrometer entfernt wird.

3.7 Dynamische Lichtstreuung

Mit Hilfe von Techniken, die auf der dynamischen Lichtstreuung basieren, lassen sich Größenverteilungen von dispergierten Partikeln ermitteln. Dabei wird monochromatisches Licht von den Partikeln in der Dispersion gestreut und daraus die Partikelgröße abgeleitet.

Mikro- und Nanopartikel, die in einem flüssigen Medium dispergiert vorliegen, werden von den Molekülen des Dispergiermediums angestoßen und bewegen sich zufällig in verschiedenste Richtungen. Diese Bewegung wird als Brownsche Molekularbewegung bezeichnet. Durch die Messung der Partikelbewegung mit den Verfahren der dynamischen Lichtstreuung kann der Diffusionskoeffizient der Partikel ermittelt werden. Dieser ist über die Stokes-Einstein-Beziehung mit dem Radius der Partikel verknüpft (Gleichung (3.8)).

$$D = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \quad (3.8)$$

mit D = Diffusionskoeffizient der Partikel,
 k = Boltzmannkonstante
 T = Temperatur,
 η = Viskosität des Dispersionsmediums,
 r = Radius der Partikel.

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung gibt es zwei häufig verwendete Verfahren [Plantz 1995]. Bei der Photo-Korrelations-Spektroskopie (Photo Correlation Spectroscopy, PCS) wird die Dispersion mit Laserlicht bestrahlt, und das in einen bestimmten Ausschnitt gestreute Licht mit einem Photomultiplier gemessen. Aufgrund der Partikelbewegung kommt es zu Fluktuationen in der Intensität des gestreuten Lichts, aus denen der Diffusionskoeffizient bestimmt werden kann.

Bei der hier verwendeten Methode, die als Controlled Reference Method [Plantz 1995] bezeichnet wird, wird eine Frequenzverschiebung des gestreuten Lichts analysiert. Diese entsteht aufgrund des Dopplereffekts, wenn Laserlicht von den sich bewegenden Partikeln zurückgestreut wird. Dadurch entsteht ein Spektrum von unterschiedlichen Frequenzverschiebungen, aus dem der Diffusionskoeffizient der Partikel berechnet werden kann. Der Teil des einfallenden Strahls, der am Ende des Lichtleiters an der Grenzfläche

Lichtleiter-Messzelle ohne Dopplereffekt zurückgestreut wird, dient bei diesem Verfahren als Referenz.

Für die Messungen ist ein Ultrafine Particle Analyser der Firma Microtrac (Microtrac UPA 150) verwendet worden. Es sind jeweils die volumengemittelten Partikelgrößenverteilungen, das heißt die Anzahl der Teilchen einer gewissen Größe bezogen auf ihr Volumen, in den unterschiedlichsten Dispersionsmedien bestimmt worden. Diese entsprechen den jeweiligen Massenanteilen. Vorher ist die Messzelle mit dem reinen Dispersionsmedium geeicht worden. Die Messzeit beträgt jeweils 300 Sekunden. Für die Messungen sind etwa 10 mg Partikel in 25-30 g Dispersionsmedium mit einer Ultraschallsonotrode (Bandelin Sonopuls HD2200) dispergiert worden. Die Ultraschallsonotrode ist mit einem Puls von 50% bei einer Leistung von 20% für eine Dauer von 5 min betrieben worden.

3.8 Massenspektrometrie

Mit Hilfe der Massenspektrometrie können die Massen einzelner Moleküle und Atome der Probe bestimmt werden. Hierzu wird die Probensubstanz ionisiert, wodurch vor allem größere Moleküle in verschiedene Fragmente zerteilt werden, die gebildeten Ionen werden entsprechend ihrer Masse durch elektrische und magnetische Felder abgelenkt und detektiert. Da die Fragmentierung durch die Ionenquelle nicht willkürlich verläuft, sondern einige Bruchstücke besonders leicht entstehen und andere kaum, können durch das Massenspektrum auch Aussagen über die Struktur eines untersuchten Stoffs getroffen werden.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Massenspektrometer handelt es sich um ein Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers QMG 422 mit einem Massenfilter Typ QMA 430), das bedeutet, die Trennung der Fragmente entsprechend ihrer Massen erfolgt durch einen elektrischen Quadrupol und nicht wie häufig durch die Kombination von einem magnetischen und elektrischen Feld. Das Spektrometer hat einen Messbereich von 1-300 atomaren Masseneinheiten. Die Probennahme erfolgt direkt aus dem Gasstrom durch eine Einlassdüse mit einem Durchmesser von 0,8 mm. Vor dieser Einlassdüse befindet sich die Prozessatmosphäre, die untersucht wird, unter einem Druck von 10 hPa. Hinter der Düse folgt die Expansionskammer mit einem Druck von $1 \cdot 10^{-7}$ hPa. Durch diesen Druckunterschied expandiert das Gas mit Überschallgeschwindigkeit, und es bildet sich ein Molekularstrahl.

Die Ionisation des Molekularstrahls erfolgt durch eine Cross-Beam Ionenquelle. Bei dieser trifft ein Elektronenstrahl, der durch eine Glühkathode aus Rhenium erzeugt wird,

senkrecht auf den Molekularstrahl. Die Elektronen werden durch eine Spannung von 70 V beschleunigt. Ihre Energie, die zur Ionisation der zu untersuchenden Moleküle führt, liegt demnach bei 70 eV. Daher kann es zu einer mehrfachen Ionisation und Fragmentierung der Moleküle kommen. Anschließend werden die Ionen durch elektrische und magnetische Felder von dem Molekularstrahl getrennt, beschleunigt und dem Quadrupol zugeführt, der sie nach dem Masse-Ladungs-Verhältnis trennt.

Ein Quadrupol-Massenspektrometer besteht aus vier stabförmigen Elektroden mit einem meistens runden Querschnitt, die kreuzförmig angeordnet sind. An diese Elektroden ist eine Gleichspannung angelegt, die durch eine zusätzliche Wechselspannung moduliert wird. Bei den jeweils gegenüberliegenden Elektroden hat die Spannung das gleiche Vorzeichen, demnach haben die Nachbarn jeder Elektrode eine Spannung mit dem anderen Vorzeichen. Das durch die Spannungen hervorgerufene elektrische Feld beeinflusst die oszillierende Flugbahn der Ionen, die sich mittig durch die vier Elektroden des Quadrupols bewegen. Passen Masse-Ladungs-Verhältnis und das jeweilige Feld zu einander, gelangt das Ion durch die Elektroden und kann detektiert werden. Bei Ionen mit anderen Verhältnissen nimmt die Amplitude der oszillierenden Flugbahn immer mehr zu, so dass dieses Ion nicht in den Detektor gelangt. Das E-Feld des Quadrupols wird über eine Variation der Wechselspannung verändert. Auf diese Weise können die verschiedenen Ionen bestimmt und das Massenspektrum aufgenommen werden. Weitere Informationen zu dieser Messmethode finden sich zum Beispiel bei Dawson [Dawson 1976].

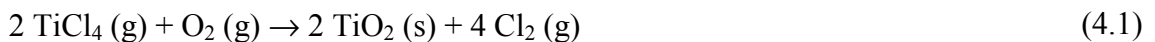
Das verwendete Massenspektrometer misst jeweils pro Masseneinheit je Ladung acht Messpunkte, jeweils $0,125 \text{ m/z}^{-1}$ voneinander entfernt. Diese acht Messpunkte werden um die zu untersuchende Masse herum gemittelt (für 41 m/z^{-1} zum Beispiel von $40,5 \text{ m/z}^{-1}$ bis $41,375 \text{ m/z}^{-1}$). Da es teilweise zu Artefakten während der Messung kommt, die sich durch ein Nachlassen der gemessenen Intensität um mehrere Größenordnungen zu erkennen geben, können nicht alle acht Messpunkte verwendet werden. Für die Mittelwertbildung werden nur die sechs intensivsten Werte verwendet, die zwei schwächsten verworfen. Dieses beruht auf der Erfahrung, dass der Artefakt je Peak höchstens zweimal auftritt. Somit wird aus den sechs intensivsten Werten der untersuchten Masse pro Ladung ein Mittelwert gebildet.

4 Grundlagen der Plasmapolymerisation

4.1 Plasmapolymerisation

Die Plasmapolymerisation kann als eine spezielle Form der chemischen Gasphasen-Abscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD) angesehen werden.

Die chemische Gasphasen-Abscheidung dient zur Herstellung von Schichten aus gasförmigen Edukten (Precursoren) mittels einer chemischen Reaktion. Aus den bei Reaktionsbedingungen gasförmigen Edukten entsteht durch Energiezufuhr ein unter diesen Bedingungen festes Produkt, das sich auf dem Substrat als Schicht niederschlägt. Dabei wird bevorzugt das Substrat beheizt und kann somit die für die chemische Reaktion benötigte Energie direkt an die Edukte weitergeben, so dass die Schichtabscheidung auf dem Substrat begünstigt wird. Das feste Produkt scheidet sich als Schicht auf dem Substrat ab und steht für eine Rückreaktion nicht mehr zur Verfügung (siehe Gleichung (4.1)).



Die für die CVD-Reaktion benötigte Energie wird häufig durch Wärme zugeführt. In manchen Fällen sind für diese Reaktionen Temperaturen von 800°C und höher erforderlich. Um auch temperaturempfindliche Substrate beschichten zu können, wird die für die Reaktion benötigte Energie mittels eines Plasmas eingespeist. In diesem Fall wird das Verfahren als Plasma-unterstützte, chemische Gasphasen-Abscheidung (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) bezeichnet. Ein Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten und Verfahren der CVD ist von Hitchmann und Jensen verfasst worden [Hitchmann 1993].

Mit Hilfe der Plasmapolymerisation werden Polymerschichten aus der Gasphase abgeschieden. Als Edukte werden Monomere verwendet, die sich nach der Anregung im Plasma zu Polymeren vernetzen und als Schicht abscheiden. Die Energiezufuhr erfolgt bei diesem Prozess nahezu ausschließlich durch das Plasma, da hohe Temperaturen die Monomere zerstören würden. Weiterhin wird der Zusatz von Sauerstoff eingeschränkt, da dieser die organischen Monomere leicht zu Kohlenmonoxid oder -dioxid und Wasser oxidieren kann. Auch zu diesem Bereich existiert eine ausführliche Zusammenfassung [Yasuda 1985].

Im Folgenden werden die wichtigsten Bereiche der Plasmapolymerisation dargelegt und erläutert. Insbesondere wird auf die Bedeutung der gepulsten Plasmen eingegangen.

4.2 Plasmen der Plasmapolymerisation

Plasma, das häufig als vierter Aggregatzustand bezeichnet wird, ist ein mehr oder weniger stark ionisiertes Gas. Es besteht aus Atomen, Molekülen, Ionen und metastabilen Teilchen, die im Grundzustand oder in angeregten Zuständen neben Elektronen vorliegen. Ein Plasma ist quasineutral. Zwar existieren Elektronen neben positiven und negativen Ionen, aber in einem bestimmten Volumen heben sich die einzelnen Ladungen auf. Aufgrund der getrennten Ladungen können Plasmen durch elektrische und magnetische Felder beeinflusst werden.

Das Plasma gibt durch Strahlung und Stöße mit der Umgebung ständig Energie ab, die kontinuierlich zugeführt werden muss. Technisch wird dieses häufig durch ein elektrisches Feld realisiert, da die geladenen Teilchen durch elektrische Felder Energie aufnehmen können. Die Elektronen werden dabei aufgrund ihrer geringeren Masse stärker beschleunigt als die schwereren Ionen. Bei Wechselfeldern können ab einer bestimmten Frequenz (im Megahertz-Bereich) nur noch die leichten Elektronen dem Feld folgen und die Energie aufnehmen. Durch Stoßprozesse wird die Energie auf die anderen Teilchen im Plasma übertragen.

Ist die Stoßfrequenz hoch (bei hohem Druck) haben alle Teilchen die gleiche Energie (Temperatur). Man spricht von thermischen (Gleichgewichts-) Plasmen. Beispiele für thermische Plasmen in der Natur sind Sterne oder Flammen.

Bei geringem Druck (geringere Teilchendichte) ist die Stoßfrequenz gering. Die Elektronen können ihre Energie kaum auf die anderen Teilchen im Plasma übertragen. Solche Plasmen werden als nicht-thermische (Ungleichgewichts-) Plasmen bezeichnet. Ein typisches Beispiel sind die Niederdruckplasmen, wie sie in Leuchtstoffröhren gezündet werden oder die Plasmen der Plasmapolymerisation. In solchen Fällen entspricht die Energie der Elektronen des Plasmas einer Temperatur von bis zu 10^5 K, während die Temperatur der restlichen Teilchen nur wenig über der Umgebungstemperatur liegt.

4.3 Mechanismen der Plasmapolymerisation

Bei der Plasmapolymerisation wird die Eigenschaft des Plasmas ausgenutzt, eine große Anzahl von angeregten Teilchen, Ionen und vor allem Radikalen aus den zugeführten

Stoffen zu erzeugen. Yasuda [Yasuda 1978a] unterscheidet zwei verschiedene Reaktionswege der Plasmapolymerisation. Diese werden durch die Abbildung 4.1 verdeutlicht.

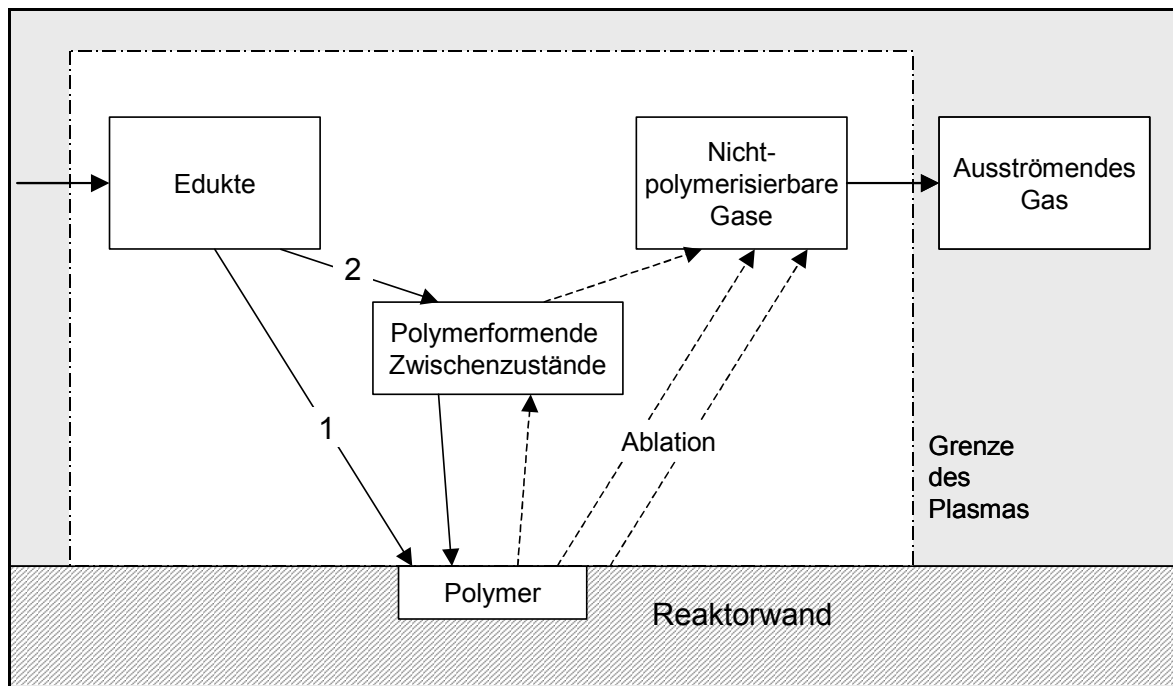


Abbildung 4.1: Mechanismen der Plasmapolymerisation [Yasuda 1978a]

Im Plasma findet sich ein komplexes Gemisch aus neutralen und angeregten Molekülen, Ionen und Radikalen des zugeführten Monomers, des inerten Plasmagases (Argon), aber auch von gasförmigen Nebenprodukten, die nicht zur Polymerbildung beitragen, wie zum Beispiel Wasserstoff. Weiterhin kann das Plasma auch die Materialien des Reaktorraumes angreifen, so dass sich auch Fragmente dieser Stoffe in der Gasphase befinden.

Die sogenannte plasmainduzierte Polymerisation (1) ähnelt der konventionellen Polymerisation und ist der direkt zu einer Schichtabscheidung führende Weg. Diese wird durch reaktive Spezies wie Radikale oder Ionen aus dem Plasma induziert und läuft häufig auf der Substratoberfläche ab, weil sich hier aufgrund von Adsorption die größte Anzahl an Monomermolekülen befindet. Für diesen Mechanismus sind radikalisch oder ionisch polymerisierbare Strukturen wie Doppel- und Dreifachbindungen notwendig.

Bei der eigentlichen Plasmapolymerisation (2) entstehen in der Gasphase erst polymerbildende Zwischenverbindungen. Diese sind Teilchen des eingesetzten Monomers, bestehend aus Molekülfragmenten oder Monomerradikalen, die im Plasma erzeugt worden sind. Durch Reaktion mit weiteren Monomermolekülen werden sie immer größer und scheiden sich auf dem Substrat ab. Dort können sie durch nochmalige Anregung immer dichter vernetzt werden. Auf diesem Weg können auch Monomere

polymerisiert werden, die mit herkömmlichen Methoden nicht polymerisierbar sind, wie zum Beispiel Alkane. Die Vernetzung erfolgt hierbei über die Abspaltung von Wasserstoff, der als gasförmiges Nebenprodukt entsteht und durch die Pumpen abgesaugt wird. Des Weiteren ist so der Einbau von Atomen aus zugesetzten Gasen, wie Stickstoff, Wasser oder Kohlenmonoxid, möglich [Yasuda 1975a]. Deren Moleküle werden im Plasma gespalten, und die Atome nehmen an den Vernetzungsprozessen im Plasma und auf dem Substrat teil.

Neben der Schichtdeposition kann es auch zu Abbauprozessen durch hochenergetische Teilchen kommen. Besonders stark ätzend wirken Sauerstoff- und Fluoratome. Dieses kann sogar soweit gehen, dass keine Schicht abgeschieden wird, wenn diese Gase einen hohen Partialdruck haben und das Plasma mit einer hohen Leistung betrieben wird.

Yasuda [Yasuda 1975b] unterteilt die verschiedenen Monomere nach ihrem Abscheidungsverhalten und den Depositionsgeschwindigkeiten. Für Kohlenwasserstoffe schlägt er eine Unterteilung in drei Gruppen vor. Die Gruppe I zeigt die höchsten Depositionsraten und enthält Kohlenwasserstoffe mit einer Dreifachbindung oder aromatischen Struktur. Zyklische Alkane und die Alkene mit ihrer Doppelbindung bilden die Gruppe II. Die niedrigsten Abscheideraten weisen normale Alkane auf, die die Gruppe III bilden.

Yasuda [Yasuda 1985] führt dieses Verhalten auf zwei verschiedene Reaktionsmechanismen zurück. Zum einen können aus den Monomeren Diradikale entstehen, wenn bei einem ungesättigten Kohlenwasserstoff eine Mehrfachbindung gespalten wird, oder wenn ein zyklischer Kohlenwasserstoff aufgebrochen wird. Diese Diradikale besitzen zwei reaktive Zentren, durch die sie mit anderen Radikalen oder Monomeren reagieren können. Dieser Reaktionsweg herrscht bei den Molekülen der Gruppe I vor und führt zu hohen Depositionsraten. Bei Alkanen, den Monomeren der Gruppe III, erfolgt die Anregung hauptsächlich über die Abspaltung eines Wasserstoffradikals. Dadurch entsteht ein Radikal des Monomers mit nur einem reaktiven Zentrum. Die Abscheideraten der Alkane sind folglich eher klein. Die Monomere der Gruppe II, wie Alkene und zyklische Aliphaten, vernetzen sowohl über die Erzeugung eines Diradikals durch die Spaltung einer Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen als auch über Monoradikale, die durch Abspaltung von Wasserstoff entstehen. Die Depositionsraten dieser Gruppe liegen zwischen denen der Gruppe I und Gruppe III.

Auch Tibbit [Tibbit 1976] schlägt einen radikalischen Mechanismus vor und unterteilt diesen in fünf Schritte.

- Die Initiierung durch Anregung von Monomeren zu Radikalen durch einen Elektronenstoß.
- Die Adsorption von Monomeren und Radikalen auf dem Substrat.
- Das Wachstum von Radikalen in der Gasphase oder auf dem Substrat durch Kettenreaktionen mit Monomeren.
- Die Termination durch Reaktion von zwei Radikalen.
- Die Reinitiierung durch nochmalige Anregung eines bereits gebildeten Polymers.

4.4 Parameter der Plasmapolymerisation

Bei der Plasmapolymerisation nehmen eine Vielzahl von Parametern auf die Depositionsrate, aber auch auf die Struktur der abgeschiedenen Schicht Einfluss. So spielen nicht nur die eigentlichen Reaktionsbedingungen wie Monomerfluss oder eingekoppelte Plasmaleistung eine Rolle, sondern auch die Reaktorgeometrie oder die Position, an der eine Schichtabscheidung erfolgt. Es bietet sich an, die vielfältigen Parameter in zwei Gruppen zu unterteilen. Zum einen die Parameter, die nur schwer oder überhaupt nicht in verschiedenen Experimenten verändert werden können, da sie durch den Reaktoraufbau vorgegeben sind. Dazu zählen die Form des Reaktors, Art der Leistungseinkopplung, Position der Schichtabscheidung oder die Monomerzufuhr. Untersuchungen über die Einflüsse der Reaktorgeometrie auf die Plasmapolymerisation finden sich bei mehreren Autoren [Yasuda 1978b, Kobayashi 1976, Morosoff 1979]. Andere Parameter, wie der Monomerfluss, die eingekoppelte Leistung oder die Frequenz bei gepulsten Plasmen, müssen je nach den gewünschten Eigenschaften der abgeschiedenen Polymerschicht verändert werden und haben großen Einfluss auf die Abscheiderate. Im folgenden Teil werden die wichtigsten Zusammenhänge zwischen diesen Größen dargelegt.

4.4.1 Zusammenhang zwischen Depositionsrate und Monomerfluss

Die Abbildung 4.2 zeigt in einer idealisierten Annäherung den Zusammenhang zwischen der Depositionsrate und dem Massenfluss eines Monomers. Dargestellt sind die Kurven für zwei verschiedene Leistungen, wobei der obere Graph einer höheren eingekoppelten Leistung entspricht. Innerhalb einer Kurve bleiben eingekoppelte Leistung und Druck konstant. Solche Kurven sind beispielsweise für die Plasmapolymerisation von Acrylnitril [Yasuda 1978b] oder Ethan, Ethen und Ethin ermittelt worden [Kobayashi 1974a] (Abbildung 4.2 rechts).

Beide Graphen gehen durch ein Maximum. Dieser Effekt lässt sich wie folgt erklären. Bei kleinen Flüssen stehen genügend Radikale für eine vollständige Deposition aller eingesetzten Monermoleküle zur Verfügung. Die Abscheiderate nimmt proportional zum Monomerfluss zu. Die Depositionsrate wird durch den Mangel an ausreichend vielen Monermolekülen limitiert. Im folgenden Teil stehen immer mehr Monermoleküle zur Verfügung. Die eingekoppelte Leistung reicht nicht mehr aus, um alle Moleküle anzuregen. Die Kurve steigt hier nicht mehr linear an, sondern strebt auf ein Maximum zu. Wird der Monomerfluss weiter erhöht, nimmt die Depositionsrate ab, da die Aufenthaltsdauer im Reaktor mit steigendem Fluss immer geringer wird. Die Depositionsrate wird somit bei kleinen Flüssen durch die Menge der zur Verfügung gestellten Monermoleküle dominiert, während bei großen Flüssen die Aufenthaltsdauer der Moleküle im Reaktor die entscheidende Rolle spielt.

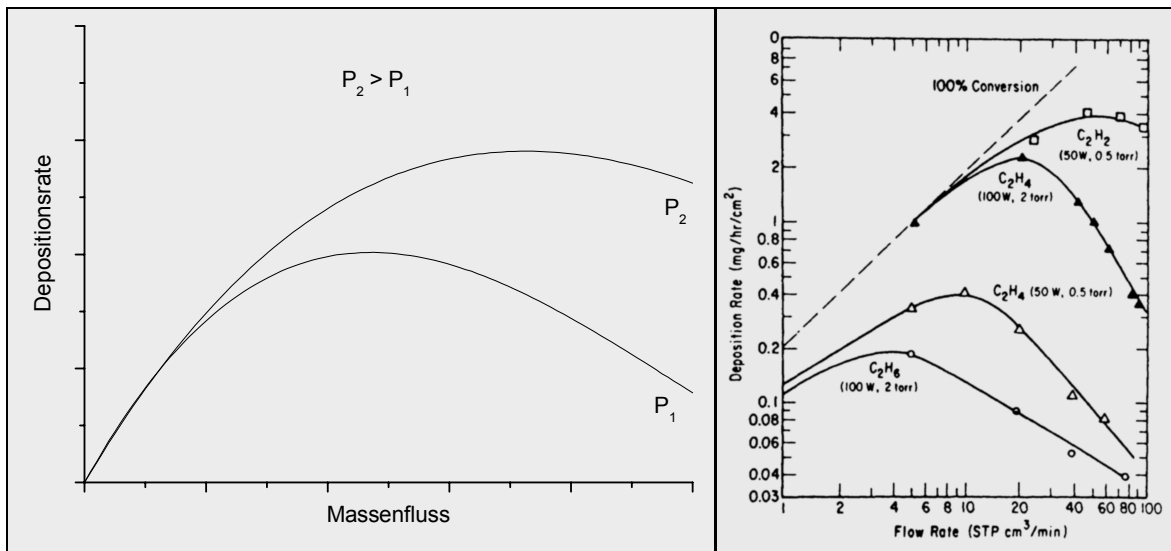


Abbildung 4.2: links: Idealisierte Darstellung der Depositionsrate als Funktion des Massenflusses eines Monomer bei zwei verschiedenen Leistungen; rechts: originale Messwerte [Kobayashi 1974a]

Wird eine höhere Leistung eingekoppelt (P_2), dann kann eine größere Anzahl an Monermolekülen angeregt werden. Dadurch lassen sich höhere Abscheideraten erzielen. Die Kurve hat ein höheres Maximum, das erst bei größeren Masseflüssen des Monomers auftritt. Auch ist der lineare Bereich, in dem die Depositionsrate durch den Massenfluss limitiert ist, weiter ausgedehnt.

4.4.2 Zusammenhang zwischen Depositionsrate und Leistung

Der im vorigen Kapitel angedeutete Zusammenhang zwischen der Depositionsrate und der eingekoppelten Leistung wird in idealisierter Weise in der Abbildung 4.3 dargestellt. Es sind die Verläufe für zwei unterschiedliche Massenflüsse des gleichen Monomers abgebildet, wobei bei dem oberen Graphen der Massenfluss größer ist. Experimentell ist

dieser Verlauf zum Beispiel an den Monomeren Tetrafluorethen [Kobayashi 1974b] (Abbildung 4.3 rechts) oder Tetramethyldisiloxan [Yasuda 1985] bestätigt worden.

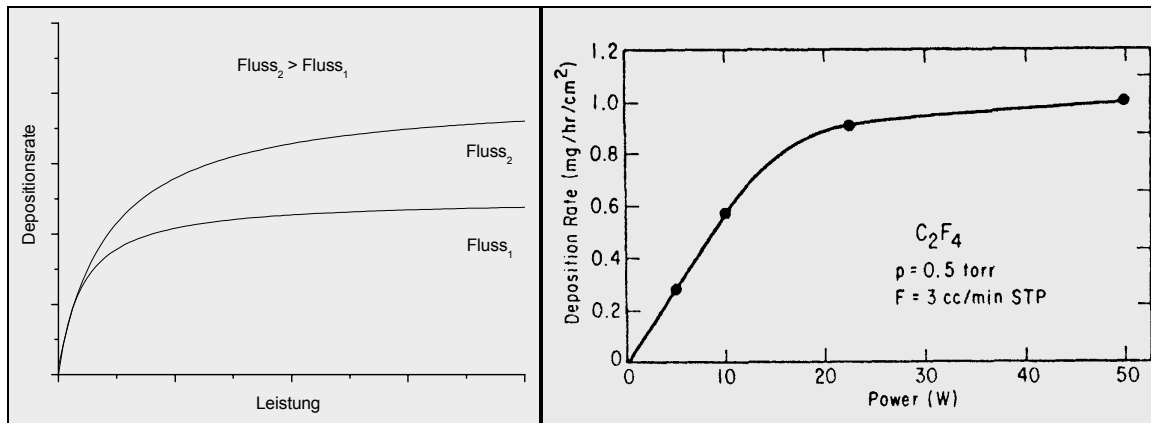


Abbildung 4.3: links: Idealisierte Darstellung der Depositionsrates als Funktion der eingekoppelten Leistung bei zwei verschiedenen Masseflüssen; rechts: originale Messwerte [Kobayashi 1974b]

Die Kurve steigt zunächst fast linear an und erreicht ab einer gewissen Leistung ein Plateau. Bei geringen Leistungen werden nicht genügend Radikale erzeugt, um alle eingesetzten Monomermoleküle abzuschleiden. Die Abscheiderate ist in diesem Bereich proportional zur eingekoppelten Leistung. Das heißt, die zu geringe Leistung begrenzt die Depositionsrates. Reicht die Anzahl der erzeugten Radikale erst einmal aus, um alle Monomermoleküle anzuregen, bleibt die Depositionsrates auch bei weiterer Erhöhung der eingekoppelten Leistung konstant. Dadurch kommt das Plateau zustande.

Ein höherer Monomerfluss führt auch zu einer höheren Abscheiderate. Es sind auch größere Leistungen notwendig, um in den Bereich des Plateaus zu kommen, da mehr Monomermoleküle für eine Anregung und Deposition zur Verfügung stehen.

4.4.3 Zusammenhang zwischen Depositionsrates und Druck

Die Depositionsrates zeigt nur bei einem geringen Druck eine Druckabhängigkeit. In diesem Bereich steigt die Depositionsrates fast linear mit einer Druckerhöhung, weil durch die Druckerhöhung die Teilchendichte (Radikale und Monomere) in der Gasphase und auf dem Substrat steigt. Stöße zwischen den Teilchen, die zur Bildung von Oligomeren in der Gasphase und zur Vernetzung adsorbierter Teilchen führen, finden häufiger statt, die Depositionsrates steigt. Bei höheren Drucken ist die Substratoberfläche mit Teilchen belegt, die Depositionsrates wird unabhängig vom Druck, die Kurve zeigt ein Plateau. Bei einem Druck von 10 hPa ist die Depositionsrates druckunabhängig. Untersuchungen in diesem Bereich sind an Styrol durchgeführt worden [Denaro 1968].

4.5 Eigenschaften von Plasmapolymere

Generell hängen die Eigenschaften von Plasmapolymere, wie die von normalen Polymeren auch, von dem eingesetzten Monomer und den Herstellungsbedingungen ab. Allerdings sind diese Abhängigkeiten stärker ausgeprägt als bei normalen Polymeren. In diesem Abschnitt wird vor allem auf die Unterschiede zu herkömmlichen Polymeren eingegangen.

Starke Unterschiede finden sich zum Beispiel bei der Struktur von Plasmapolymere. Diese hat kaum noch etwas mit der Struktur der eingesetzten Monomere gemeinsam. Durch die Fragmentierung während der Plasmaanregung zeigen die Plasmapolymere nicht die regelmäßigen Strukturen herkömmlicher Polymere. Im Gegensatz zu diesen sind Plasmapolymere hoch vernetzt, weisen aber trotzdem noch Doppelbindungen auf und verfügen über langlebige freie Radikale, die erst nach der Herstellung durch Luftsauerstoff und –feuchtigkeit abgesättigt werden [Shen 1979]. Plasmapolymere weisen auch keine Taktizität auf, da sie nicht durch koordinierte Kettenreaktionen entstehen. Des Weiteren sind sie vollständig amorph [Shen 1979]. Die Abbildung 4.4 stellt ein Modell der Struktur von plasmapolymersiertem Ethen dar, dass aus FTIR- und NMR-Untersuchungen abgeleitet worden ist.

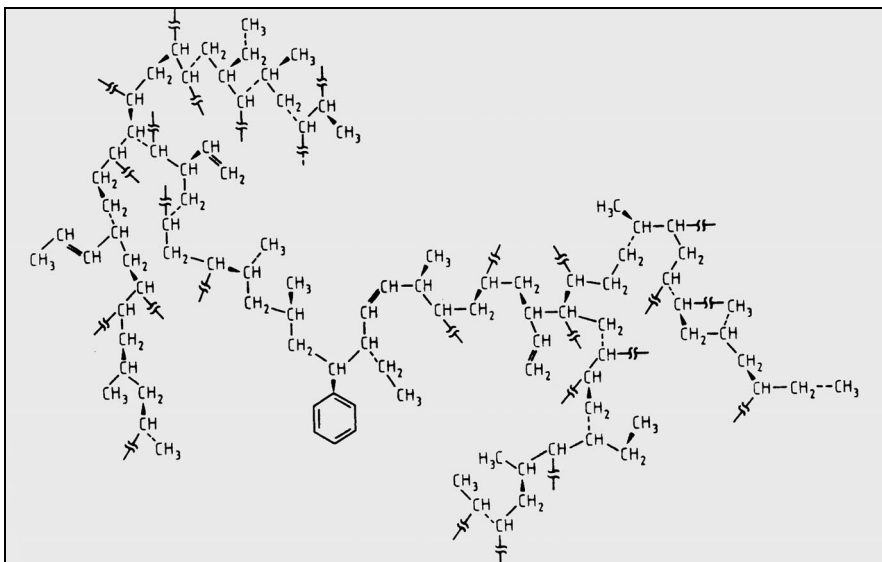


Abbildung 4.4: Struktur von plasmapolymersiertem Polyethen [Tibbit 1976]

Aufgrund der hohen Vernetzung sind Plasmapolymere in Lösemitteln unlöslich. Dieses führt auch zu einer höheren thermischen, chemischen und mechanischen Stabilität als bei herkömmlichen Polymeren. Weiterhin weisen sie, vor allem wenn sie in dicken Schichten

abgeschieden werden, starke interne Spannungen auf, die zu Rissen und Blasen in der Schicht führen können [Yasuda 1977a]

4.6 Anwendungen von Plasmapolymeren

Aufgrund ihrer Eigenschaften werden für Schichten aus Plasmapolymeren verschiedenste Einsatzfelder vorgeschlagen. So ist bereits von Chang 1973 entdeckt worden, dass eine Schicht aus plasmapolymerisiertem Ethen auf Silikon dessen Permeabilität für Sauerstoff deutlich senkt [Chang 1973]. Eine andere Arbeitsgruppe kann auf Polykarbonat durch die Zufuhr von Hexamethyldisiloxan eine Gradientenschicht abscheiden, die immer härter wird und schließlich fast ausschließlich aus amorphem Siliziumoxid besteht [Korzec 1994]. Dies gelingt, indem während des Abscheideprozesses der Sauerstoffpartialdruck kontinuierlich erhöht wird. Als Anwendungsmöglichkeit werden kratz feste Beschichtungen auf Kontaktlinsen gesehen. Ebenfalls eine Schutzschicht aus HMDSO ist auf polymeren nicht-linearen Optiken abgeschieden worden. Hier schützt die Schicht die Optik vor Lösemitteln, die ansonsten eine Rissbildung initiieren können [McCulloch 1994].

Die Plasmapolymerisation bietet einen einfachen Prozess, um schnell und bei niedrigen Temperaturen eine sehr dünne, isolierende und dielektrische Schicht aus der Gasphase abzuscheiden. Daher wird häufig der Einsatz in der Mikrosystemtechnik vorgeschlagen. So können sich plasmapolymerisierte Filme aus Hexamethyldisilazan als Isolatoren auf Substraten aus Galliumnitrid eignen [Bubeck 1981]. Durch eine Kodeposition eines Metalls und einer dielektrischen Schicht aus einem Plasmapolymer soll eine elektromagnetische Abschirmung ermöglicht werden [Canet 1992]. Bei Schichten, die aus Hexamethyldisiloxan und Ammoniak abgeschieden werden, ist festgestellt worden, dass sich ihr Schichtwiderstand um acht Größenordnungen verringert, wenn die Luftfeuchtigkeit von 0% auf 92% zunimmt [Sadhir 1991]. Als Anwendung wird ein Feuchtigkeitssensor vorgeschlagen.

4.7 Gepulste Plasmapolymerisation

Gepulste Plasmen werden erzeugt, indem der Plasmagenerator durch ein Rechteck-Steuersignal gepulst wird. Dadurch wechseln sich Phasen, in denen das Plasma mit der eingestellten Leistung brennt, mit Phasen ab, in denen das Plasma vollständig erloschen ist. Die einzelnen Zeitdauern, während denen das Plasma brennt und erloschen ist, lassen sich individuell bis in den Bereich von Mikrosekunden einstellen. Diese beiden Phasen werden

auch als „ein-Phase“ und „aus-Phase“ bezeichnet. Zwei andere wichtige Größen, die sich aus den Zeitdauern der beiden Zyklen ergeben, sind die Frequenz des Pulses (Gleichung (4.2)) und der Duty-Cycle eines Pulses, also der Zeitanteil, in dem das Plasma bezogen auf die Periodendauer eingeschaltet ist (Gleichung (4.3)) [Savage 1991].

$$\nu = \frac{1}{t_{on} + t_{off}} \quad (4.2)$$

mit ν = Frequenz
 t_{on} = Zeitdauer der ein-Phase
 t_{off} = Zeitdauer der aus-Phase

$$d_v = \nu \cdot t_{on} = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (4.3)$$

mit d_v = Duty Cycle
 ν = Frequenz
 t_{on} = Zeitdauer der ein-Phase
 t_{off} = Zeitdauer der aus-Phase

Mit Hilfe dieser Größen und der während der ein-Phase eingekoppelten Leistung (Peak-Power) lässt sich nach Gleichung (4.4) die durchschnittlich eingekoppelte Leistung ermitteln (average oder equivalent Power). Diese ist eine weitere wichtige Größe zur Charakterisierung gepulster Plasmen [Nakajima 1979].

$$P_{eq} = P_P \cdot d_v = P_P \cdot \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (4.4)$$

mit P_{eq} = durchschnittlich eingekoppelte Leistung
 P_P = eingekoppelte Leistung während der ein-Phase
 d_v = Duty Cycle
 t_{on} = Zeitdauer der ein-Phase
 t_{off} = Zeitdauer der aus-Phase

Die Mechanismen, die in einem gepulsten Plasma ablaufen, können je nach ein-Phase oder aus-Phase unterschieden werden. Bei eingeschaltetem Plasma laufen genau die Prozesse ab, die auch in einem kontinuierlichen Plasma ablaufen können (siehe Kapitel 4.3 Mechanismen der Plasmapolymerisation). Nur in dieser Phase kann es zu einer Anregung der Monermoleküle und zur Entstehung von Radikalen kommen. Ist das Plasma aus, reagieren die während der ein-Phase entstandenen Radikale mit anderen Teilchen. Entsteht dabei ein neues Radikal, kann dieses weiterreagieren. Dieses ist der Mechanismus der plasmainduzierten Polymerisation, für die ja radikalisch polymerisierbare Strukturen, wie

Mehrfachbindungen, vorliegen müssen. Das bedeutet, dass fast ausschließlich diese Reaktionen während der aus-Phase ablaufen. Daher werden bei gepulsten Plasmen in Relation höhere Depositionsraten mit Monomeren erzielt, die Mehrfachbindungen enthalten, da diese auch in der aus-Phase polymerisieren können [Yasuda 1977b].

Auch die Art der im Plasma erzeugten Radikale hat einen Einfluss. Werden in der ein-Phase eher Monoradikale erzeugt, wie dieses für Monomere der Gruppe III (Alkane) der Fall ist, dann stehen auch nur diese angeregten Teilchen während der aus-Phase zur Verfügung. Treffen in dieser Phase zwei Monoradikale aufeinander, wird die radikalische Kettenreaktion beendet. Ein solches Molekül kann nur durch eine erneute Anregung in der nächsten ein-Phase weiterreagieren. Daher kommt die Polymerisation dieser Monomere während der aus-Phase nach und nach zum Erliegen. Dieses kann an dem starken Nachlassen der Depositionsraten von Siloxanen bei der Verwendung von gepulsten Plasmen beobachtet werden, da diese hauptsächlich über die Spaltung von Einfachbindungen, also über Monoradikale, vernetzen [Yasuda 1977b].

Ist während der ein-Phase ein Diradikal entstanden, kann dieses in der aus-Phase sowohl nach der Reaktion mit einem Monomer als auch mit einem anderen Diradikal weiterreagieren, da wieder ein Diradikal entstanden ist. Diradikale werden vor allem durch die Spaltung von Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoffatomen erzeugt. Die Monomere der Gruppen I (Alkine und Aromaten) und II (Alkene und zyklische Aliphaten) reagieren bevorzugt über diesen Mechanismus. Daher werden die Depositionsraten dieser Stoffe durch das Pulsen nur wenig verringert [Yasuda 1977b].

Insgesamt bedeutet das, dass Monomere mit Doppel- und Dreifachbindungen zwischen Kohlenstoffatomen, also Alken- oder Alkinderivate, bei gepulsten Plasmen die höheren Abscheideraten aufweisen, da sie während der ein-Phase hauptsächlich in Diradikale gespalten werden und während der aus-Phase über einen radikalischen Mechanismus polymerisieren können.

Durch das Pulsen sind die abgeschiedenen Polymerschichten weniger stark vernetzt, und auch die Fragmentierung der Monomermoleküle ist geringer [Yasuda 1977c]. Enthält das Monomer Mehrfachbindungen, können durch plasmainduzierte Polymerisation während der aus-Phase im abgeschiedenen Polymer verstärkt Bereiche entstehen, die von der Struktur dem Polymer entsprechen, das auf herkömmliche Art aus diesem Monomer hergestellt wird. Auf diese Weise können durch gepulste Plasmen größere Anteile an perfluorierten Phenylringen in einem aus Perfluorallylbenzol hergestellten Polymer erzeugt werden, als dieses mit einem kontinuierlichen Plasma möglich ist [Hynes 1998]. Bei der Plasmapolymerisation von Allylalkohol sorgt ein gepulstes Plasma für einen größeren Anteil an Hydroxylgruppen als bei einem kontinuierlichen Plasma [Oehr 1999].

Die Effekte, die ein gepulstes Plasma hervorruft, können wie folgt zusammengefasst werden [Yasuda 1977c]

1. Das gepulste Plasma verringert die Rate, mit der reaktive Teilchen erzeugt werden, die die Plasmapolymersation auslösen können. Das verlangsamt den Mechanismus der Plasmapolymersation, was in vielen Fällen zu einer Verringerung der Abscheiderate führt.
2. Durch das gepulste Plasma wird der relative Beitrag vergrößert, den die plasmainduzierte Polymerisation zur gesamten Depositionsrate beiträgt, besonders bei Monomeren mit Mehrfachbindungen.
3. Das Pulsen verringert das Ausmaß der Fragmentierung und Dekomposition empfindlicher Gruppen der Monomere.

Im Bereich der Abscheidung von Polymerschichten aus gepulsten Plasmen gehen die Forschungen in Anwendungsgebiete, bei denen viele Fluorgruppen an der Oberfläche erforderlich sind, wie zum Beispiel bei stark hydrophoben oder sehr glatten Oberflächen. Weiterhin wird versucht, durch die Erzeugung von Aminogruppen an der Oberfläche der Polymerschichten neue Möglichkeiten zur Interaktion mit biologischen Systemen zu eröffnen [Oehr 1999].

5 Chemische Gasphasensynthese (CVS)

Die chemische Gasphasensynthese (CVS, Chemical Vapor Synthesis) ist ein Verfahren, mit dem keramische, kristalline Nanopartikel in der Gasphase erzeugt werden können. Sie basiert auf einer Modifizierung der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD, Chemical Vapor Deposition). Diesem Prozess liegt die Erfahrung zu Grunde, dass es bei der CVD unter bestimmten Reaktionsbedingungen, wie hoher Temperatur und großen Partialdrücken der eingesetzten Precursoren, eher zu einer Partikelbildung als zu einer Schichtabscheidung kommt [Bryant 1977]. Bei dem CVS-Verfahren werden die Bedingungen in Richtung der Partikelsynthese optimiert, so dass es zu einer nahezu vollständigen Umwandlung der Precursoren in Partikel kommt.

Der CVS-Reaktor dient zur Herstellung der Nanopartikel, die mit Hilfe der Plasmapolymersation beschichtet werden. Der Reaktor, so wie er in dieser Arbeit verwendet wird, ist von der Arbeitsgruppe um PD Dr. Winterer und Prof. Hahn entwickelt worden. Da in dieser Arbeit der Fokus auf der Beschichtung der Nanopartikel mit Polymeren und weniger auf der Synthese der keramischen Kerne liegt, soll im Folgenden nur kurz auf die wichtigsten Ergebnisse und Möglichkeiten des CVS-Prozesses eingegangen werden.

Der CVS-Prozess liefert kristalline, keramische Nanopartikel, mit sehr kleinen mittleren Durchmessern, die je nach Prozessbedingungen zwischen 3-20 nm liegen, und einer sehr engen Korngrößenverteilung. Des Weiteren sind die Pulver nur sehr schwach agglomeriert. Durch Umwandlung von Tetramethylsilan gelingt die Herstellung von Siliziumkarbid mit einer Korngröße von 3 nm. Für diesen Prozess sind die Reaktionsbedingungen optimiert worden [Klein 1998], und es ist ein Modell entwickelt worden, das die Korn- und Agglomeratgröße ausgehend von den Herstellungsparametern vorhersagt [Winterer 2002]. Für dieses System ist auch der Grad der Kristallinität und der Übergang von der Partikel- zur Schichtbildung untersucht worden [Seifried 1999, Seifried 2000].

Ein weiterer Schwerpunkt ist die Untersuchung von verschiedensten Zusammensetzungen in binären Systemen aus Oxiden von Aluminium, Zirkonium und Yttrium sowie deren Sintereigenschaften. So können aus nanokristallinem Zirkondioxid, das durch CVS hergestellt worden ist, bereits bei einer Sintertemperatur von 950°C transparente Sinterkörper mit 100% der theoretischen Dichte hergestellt werden [Srđić 2000a]. Durch eine Dotierung mit Aluminiumoxid kann das Kornwachstum während des Sinterns des Zirkonoxids eingeschränkt werden [Srđić 2000b]. Auch eine Dotierung des Zirkonoxids

mit Yttrium ist möglich. Die Arbeiten, bei denen Nanopartikel mit einer keramischen Schicht umhüllt worden sind, sind bereits detailliert in Kapitel 2 beschrieben worden.

Weiterhin konnten mit Hilfe des CVS-Prozesses folgende nanokristalline Materialien synthetisiert werden: Borkarbid (B_xC), Siliziumoxid (SiO_2), Titandioxid (TiO_2), Eisenoxid (Fe_2O_3), Zinkoxid (ZnO), Yttriumoxid (Y_2O_3), Zinndioxid (SnO_2), Indiumoxid (In_2O_3), Europiumoxid (Eu_2O_3), Strontiumtitanat ($SrTiO_3$), Strontiumzirkonat ($SrZrO_3$). Die Abbildung 5.1 zeigt den CVS-Reaktor in seiner einfachsten Form mit einer Heizzone und einem Metallprecursor zur Herstellung von einfachen nanokristallinen Metalloxiden.

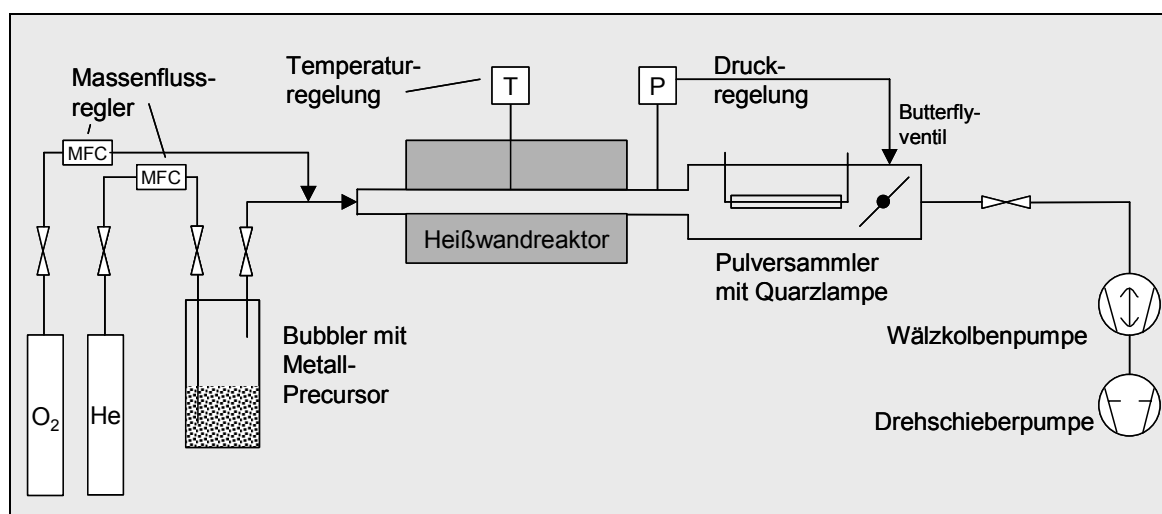


Abbildung 5.1: CVS-Reaktor zur Herstellung von nanokristallinen Oxiden

6 Experimenteller Aufbau

6.1 Grundsätzliche Überlegungen

Wie bereits in Kapitel 2 dargelegt, bietet ein in-situ Gasphasen-Verfahren zur Beschichtung von Nanopartikeln vielversprechende Möglichkeiten. In Kapitel 5 ist der CVS-Prozess mit seinen vielfältigen Anwendungen bei der Herstellung nanokristalliner Oxide erläutert worden. Weiterhin ist bereits gezeigt worden, dass die Polymerbeschichtung von Nanopartikeln, die mit dem CVS-Prozess hergestellt worden sind, durch ein der Synthese nachgeschaltetes Plasmamodul möglich ist [Schallehn 1999, Schallehn 2003].

Das Ziel dieser Arbeit ist es, mit dem CVS-Prozess synthetisierte Nanopartikel in-situ mit verschiedenen Polymerschichten zu umhüllen und zu funktionalisieren. Es wird dabei besonderes Augenmerk auf die Eigenschaften der Polymerhülle gerichtet. Diese soll durch Veränderungen der Plasmamaparameter, speziell durch den Einsatz von gepulsten Plasmen, an die unterschiedlichsten Anforderungsprofile angepasst werden. So kann die Polymerschicht beispielsweise reaktive Zentren enthalten, mit denen weitere chemische Reaktionen durchgeführt werden können, oder die Oberflächeneigenschaften werden so eingestellt, dass sich die Nanopartikel in einem bestimmten Medium sehr gut dispergieren lassen.

Zur Erreichung dieses Ziels empfiehlt sich folgendes Vorgehen. Für die CVS-Anlage wird ein geeignetes Plasmamodul zur Beschichtung von Nanopartikeln entwickelt. Dabei soll die Leistung des Plasmas, die Pulsfrequenz und der Duty-Cycle regelbar sein. Darauf werden geeignete Monomere für die Polymerbeschichtung ausgewählt. Diese sollen so aufgebaut sein, dass die gewünschten funktionellen Gruppen im Monomermolekül durch geeignete Plasmamaparameter erhalten bleiben und anschließend auch in der Polymerschicht zu finden sind. In Zusammenhang mit der Monomerauswahl muss auch die Wahl des Oxids für den Kern der beschichteten Nanopartikel betrachtet werden. Hier wird auf einen leicht handhabbaren Precursor und einen hohen Grad an Kristallinität des Oxids geachtet. Weiterhin geben die Herstellungsbedingungen des kristallinen Kerns, wie der Druck, auch den Rahmen für die Beschichtungsversuche vor. Anschließend werden mit diesen Monomeren Beschichtungsversuche in dem Plasmamodul an ebenen Substraten durchgeführt. Diese Vorversuche dienen dazu, die geeigneten Beschichtungsparameter zu ermitteln, um die funktionellen Gruppen in den Monomeren zu erhalten. Bei diesen

Vorversuchen werden keine Partikel beschichtet. Sie finden daher unter idealisierten Bedingungen statt. Anschließend können die Beschichtungsversuche an Partikeln im kompletten Reaktor durchgeführt werden. Es wird überprüft, ob sich die Ergebnisse von der Beschichtung der Substrate auf die Beschichtung der Partikel übertragen lassen, und die Partikel wirklich die gewünschten Eigenschaften haben.

6.2 Vorgaben des CVS-Prozesses

Das Plasmamodul, in dem die in-situ Polymerbeschichtung erfolgt, muss in die CVS-Anlage integriert werden, und zwar nach dem Heißwandreaktor, in dem die Partikel entstehen, und vor der Sammeleinheit, die zur Abscheidung der Teilchen dient (siehe auch Abbildung 5.1). Das Beschichtungsmodul wird als Strömungsreaktor betrieben, das heißt, die Nanopartikel werden während des Durchströmens des Reaktors in-situ beschichtet. Durch die Verwendung von Kleinflanschen mit 40 mm Durchmesser (KF 40) sowohl an der CVS-Anlage als auch am Plasmamodul wird gewährleistet, dass das Modul problemlos in die Anlage integriert werden kann.

Aufgrund dieses Reaktoraufbaus wird klar, dass Versuchsparameter, die für die Synthese der Nanopartikel notwendig sind, auch im Plasmamodul vorherrschen. Dieses gilt insbesondere für den Prozessdruck. Dieser liegt bei der Synthese von Nanopartikeln bei 10-20 hPa. Durch den Einsatz von Blenden wäre es möglich, den Druck im Beschichtungsmodul zu verringern, allerdings würde dadurch die Ausbeute an Partikeln stark verringert werden, da viele Partikel nicht durch die Blende gelangen. Daher ist es besser, die Polymerbeschichtung bei dem zur Synthese der Nanopartikel notwendigen Druck durchzuführen und auf Blenden zu verzichten.

Andere Versuchsparameter, die für den Beschichtungsteil gültig sind, sind die Gaszusammensetzung und die Gasflüsse. Diese Parameter sind durch den Herstellungsprozess der nanokristallinen Oxide vorgegeben. Es können zusätzliche Gase, wie zum Beispiel das Monomer für die Polymerbeschichtung, nach der Pyrolysezone eingeleitet werden, aber eine Veränderung der Atmosphäre und der Gasflüsse vor dem Eintritt des Gasgemisches in den Heißwandreaktor ist nur eingeschränkt möglich. Die benötigten Gase sind der Precursor der nanokristallinen Oxidkerne, eine metallorganische Verbindung, häufig ein Alkoholat, die im Heißwandreaktor pyrolysiert wird, Argon als Trägergas für den Precursor und bei dem normalen CVS-Prozess bei oxidischen Teilchen Sauerstoff zur vollständigen Oxidation des Precursors und Einstellung der Stöchiometrie.

Auf diesen Sauerstoff muss bei der Polymerbeschichtung der Nanopartikel verzichtet werden, da dieser auch das eingesetzte Monomer zersetzen würde. Dieses ist bereits in

früheren Versuchen gezeigt worden [Schallehn 2003]. Das bedeutet, dass zum einen das Metalloxid ohne zusätzlichen Sauerstoff entstehen muss und zum anderen, dass auch die organischen Überreste des Metallprecursors im Plasma vorhanden sind.

6.3 Aufbau des Plasmamoduls

Entscheidend für eine Oberflächenmodifizierung der Nanopartikel ist, dass die gesamte Partikeloberfläche gleichmäßig mit einer ausreichend dicken Polymerschicht bedeckt ist, so dass die ursprünglichen Eigenschaften der oxidischen Partikeloberfläche geändert werden. Dazu muss die Schicht mindestens die Dicke von einer Atomlage aufweisen, besser von mehreren, um vollkommen dicht zu sein. Dieses ist ab einer Schichtdicke von 0,3-0,5 nm der Fall. Typische Abscheideraten der Plasmapolymerisation liegen in der Größenordnung von 1 nm/s [Yasuda 1985]. Das bedeutet, dass sich die Nanopartikel zur Beschichtung in einem Strömungsreaktor etwa eine halbe Sekunde in der Plasmazone befinden müssen. Die Plasmazone muss folglich so lang sein, dass die Verweilzeit der Nanopartikel in der Plasmazone etwa eine halbe Sekunde beträgt. Für einen idealen Gasfluss wird der Zusammenhang zwischen Verweilzeit und Reaktorgeometrie durch die Gleichung (6.1) angegeben [Jakubith 1991].

$$\tau = \frac{l \cdot A \cdot p}{V'_0 p_0} \cdot \frac{T_0}{T} \quad (6.1)$$

mit	τ	=	Verweilzeit in der Plasmazone (s)	(0,5 s)
	A	=	Fläche des Plasmarohres (m ²)	(1075 mm ²)
	l	=	Länge des Plasmarohres (m)	
	V'_0	=	Gasfluss unter Normalbedingungen (m ³ /s)	(1050 sccm/min)
	p	=	Druck im Reaktor (Pa)	(10 hPa)
	p_0	=	Normaldruck (Pa)	(10 ⁵ Pa)
	T_0	=	Temperatur bei 0°C (K)	(273 K)
	T	=	Temperatur des Gasstroms (K)	(<1373 K)

Für den CVS-Prozess sind alle Größen bis auf die Länge der Plasmazone und die Verweilzeit vorgegeben. Durch die Verwendung von KF 40 Flanschen ergibt sich ein Durchmesser von 37 mm. Der Massenfluss für einen typischen CVS-Prozess liegt bei etwa 1050 sccm/min bei einem Druck von 10 hPa. Schwierig ist die Ermittlung der Temperatur des Gasstroms, wenn er sich in der Plasmazone befindet. Für den Term T_0/T kann als Grenzwert die Temperatur des Heißwandreaktors verwendet werden, für die 1100°C ein typischer Wert ist. Löst man die Gleichung (6.1) nach der Länge des Plasmarohres auf, erhält man die Gleichung (6.2).

$$l = \frac{\tau \cdot V'_0 \cdot p_0}{A \cdot p} \cdot \frac{T}{T_0} \quad (6.2)$$

Der Vorfaktor vor T/T_0 ergibt eine Länge von etwa 800 mm. Dieses ist für die Versuchsdurchführung eine sehr praktikable Größe, da bei dieser Reaktorlänge erfahrungsgemäß nur wenige Partikel vor dem Sammler abgeschieden werden. Daher wird die Länge des Plasmamoduls auf 800 mm festgesetzt. Setzt man diese Länge in die Gleichung (6.1) ein, erhält man die Verweilzeit in Abhängigkeit von der Temperatur, die man für den Gasstrom annimmt (Gleichung (6.3)).

$$\tau \approx 0,5s \cdot \frac{T_0}{T} \quad (6.3)$$

Nimmt man für den Gasstrom eine Temperatur von 250°C an, dann wäre die Schicht auf den Partikeln immer noch 0,3 nm dick. Sind die Verweilzeiten kürzer, dann muss die Depositionsrate größer werden, um eine ausreichend dicke Schicht zu gewährleisten. Dieses ist durch Plasmapolymerisation durchaus machbar. Es sind bereits Depositionsraten von 40 nm/s [Korzec 1994] realisiert worden. Daher ist auch bei kurzen Verweilzeiten eine Reaktorlänge von 800 mm ausreichend.

Mit einer Maximaltemperatur von 1100°C ergibt sich überschlagsweise die Ungleichung (6.4).

$$\tau \geq 0,1s \quad (6.4)$$

Bei einem laminaren Fluss gibt es eine Verteilung von verschiedenen Verweilzeiten. Die kleinste Verweilzeit bei einem laminaren Fluss ist dabei die Hälfte der Verweilzeit unter idealen Bedingungen [Jakubith 1991]. Nach Ungleichung (6.4) beträgt die kleinste Verweilzeit unter Annahme einer Temperatur von 1100°C bei idealen Fluss 100 ms. Somit ergibt sich für den laminaren Fluss eine Minimalverweilzeit der Partikel von 50 ms.

Die Abbildung 6.1 zeigt den Aufbau des Plasmamoduls zur Beschichtung von Substraten mit Plasmapolymere. Der Reaktor kann in drei Komponenten unterteilt werden. Zum einen die Zuleitung der Plasmagase und des Monomers, dann die eigentliche Plasmazone mit dem RF-Generator und der Matchbox und schließlich die Anlage zur Erzeugung des Grobvakuum mit Druckkontrolle und Drosselventil.

6.3.1 Gas- und Monomerzuführung

Die Gase Argon (Reinheit: 99,998%) und Sauerstoff (Reinheit: 99,95) werden aus Druckgasflaschen zugeführt, und ihre Massenflüsse mit Hilfe von Massenflussreglern (Typ: MKS Instruments 1179) gesteuert. Argon dient als Trägergas und sorgt für ein

gleichmäßiges Brennen des Plasmas. Mit dem Sauerstoff wird in Verbindung mit dem Argon ein Ätzplasma zur Reinigung des Reaktors nach den Beschichtungsexperimenten gezündet.

Die Art der Monomerzuführung hängt von dem Aggregatzustand und dem Dampfdruck des eingesetzten Monomers ab. Bei Normalbedingungen gasförmige Monomere können, wie in Abbildung 6.1 gezeigt, aus Druckgasflaschen in Verbindung mit einem Massenflussregler zugeführt werden.

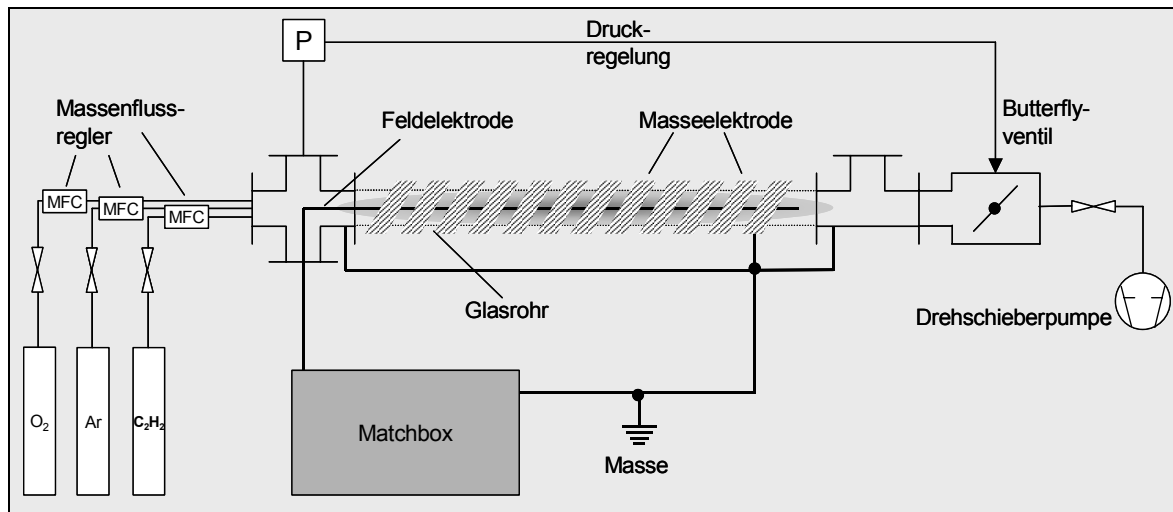


Abbildung 6.1: Skizze des Plasmamoduls zur Beschichtung von Substraten, hier mit dem gasförmigen Monomer Acetylen (Ethin)

Bei flüssigen und festen Monomeren hängt der Aufbau der Monomerzuführung entscheidend vom Dampfdruck des Monomers bei Raumtemperatur ab. Ist der Dampfdruck des Monomers bei Raumtemperatur größer als 100 hPa, dann ist der Druckunterschied zwischen dem bei etwa 10 hPa betriebenen Reaktor und dem Monomerbehälter ausreichend groß für den Einsatz eines Massenflussreglers. Dieser wird zwischen den Vorratsbehälter des Monomers und den Reaktor geschaltet und kann wie ein Massenflussregler zur Steuerung von Gasen verwendet werden (Abbildung 6.2a). Entscheidend ist, dass der Korrekturfaktor des Massenflussreglers an das Monomer angepasst wird und dass das Monomer nicht die Dichtung des Massenflussreglers angreift. Dieses Vorgehen ist zum Beispiel mit dem flüssigen Monomer Allylamin möglich, welches bei Raumtemperatur einen Dampfdruck von über 300 hPa besitzt. Hier ist darauf zu achten, dass der Massenflussregler über eine Kalrez-Dichtung verfügt, da das häufig verwendete Fluorpolymer Viton von Allylamin zerstört wird.

Liegt der Dampfdruck des Monomers bei Raumtemperatur im Bereich 10-100 hPa, wird der Vorratsbehälter direkt an die Apparatur angeschlossen (Abbildung 6.2b). Der Unterdruck saugt das gasförmige Monomer in den Reaktionsraum. Für den Einsatz eines

Massenflussreglers ist in diesem Fall der Druckunterschied nicht groß genug. Es ist nicht möglich, den Monomerbehälter und die Zuleitung zu heizen, um so einen höheren Dampfdruck zu erhalten, der den Einsatz eines Massenflussreglers ermöglichen würde, weil die Massenflussregler nicht geheizt werden können. In dem Fall würde der Monomerdampf im Massenflussregler auskondensieren und dort die Zuleitung blockieren. Aus diesem Grund ist eine Kontrolle des zugeführten Massenflusses nur schwer möglich. Der Monomerfluss kann nur über eine Kühlung des Vorratsbehälters des Monomers reguliert werden, indem so der Dampfdruck verringert wird. Allerdings wird das Monomer bereits durch den Entzug der Verdampfungswärme gekühlt, so dass seine Temperatur auch ohne zusätzliche Kühlung niedriger als die Raumtemperatur ist. Dieser Aufbau kann bei festen und flüssigen Monomeren verwendet werden, wie zum Beispiel dem festen tert-Butanol oder dem flüssigen Hexafluorxylo, deren Dampfdrücke bei Raumtemperatur bei etwa 40 hPa liegen.

Ist der Dampfdruck des Monomers kleiner als 10 hPa, wird eine Gaswaschflasche (Bubbler) verwendet. In das Monomer wird Argon eingeleitet, dessen Fluss über einen Massenflussregler gesteuert wird. Der Argonfluss nimmt Monomermoleküle mit und führt sie dem Reaktor zu. Durch Heizen des Bubblers und der Zuleitung kann der Dampfdruck des Monomers weiter erhöht werden (Abbildung 6.2c). Auf diese Weise können auch feste Monomere, wie Maleinsäureanhydrid mit einem Schmelzpunkt von 53°C, verwendet werden, indem sie im Bubbler geschmolzen werden.

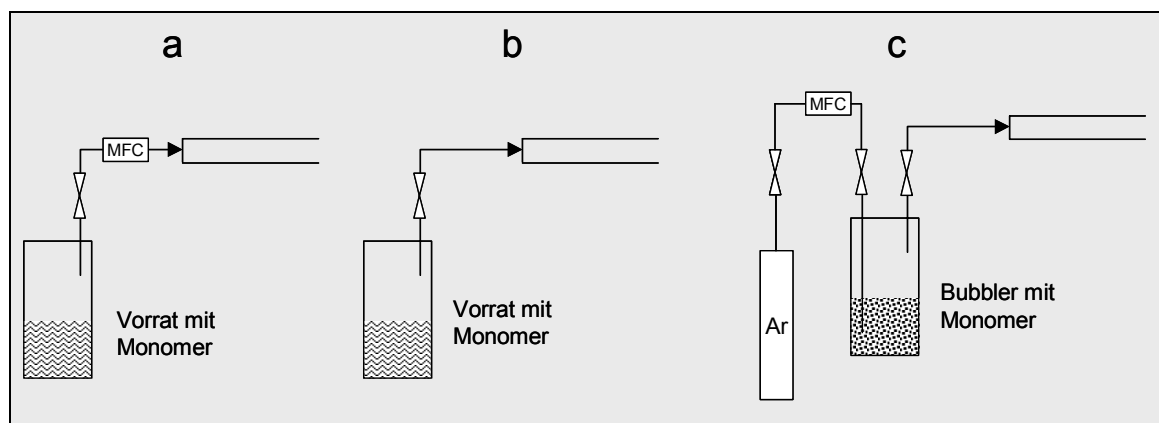


Abbildung 6.2: Skizze der verschiedenen Monomerzuführungen, a) hoher Monomerdampfdruck, b) mittlerer Monomerdampfdruck, c) niedriger Monomerdampfdruck

6.3.2 Plasmazone

In der Plasmazone wird das Plasma gezündet. Sie besteht aus einem Rohr aus Duranglas mit einem Durchmesser von 37 mm, der sich an dem Durchmesser der KF 40 Flansch orientiert, und der oben erwähnten Länge von 800 mm, das in zwei spezielle

Flanschverbindungen (Cajonverbindung) eingefasst ist. Die Flansche haben auf der anderen Seite das KF 40 Format, womit ein Übergang an die Kleinflansche der Gaszuleitung und der Vakuumanlage gewährleistet ist. Alle Flanschbauteile der Anlage sind aus Edelstahl.

Um das radiofrequente Wechselfeld in die Plasmazone einzubringen, wird eine spezielle kapazitive Einkopplung verwendet. Im Unterschied zur herkömmlichen kapazitiven Einkopplung, die aus zwei Kondensatorplatten besteht, die sich im Reaktionsraum gegenüber stehen, befinden sich hier die beiden Elektroden nicht im Reaktionsraum. Die stromführende Feldelektrode, ein circa 2 mm dicker verkupfelter Stahldraht, befindet sich zwar im Inneren der Plasmazone und ist über eine vakuumdichte Stromdurchführung mit der Matchbox verbunden, aber sie ist in ein dünnes Duranglasrohr geschoben, so dass sie nicht mit dem Plasma in Berührung kommt. Durch die Stromdurchführung auf der einen Seite und auf der anderen Seite durch einen dreizackigen Teflonstern mit einer Bohrung für die Elektrode im Zentrum wird die Feldelektrode mit der Glasummantelung in der Mitte des Glasrohres gehalten. Die Gegenelektrode ist geerdet und besteht aus einer Kupferlitze (12 mm Breite, 2 mm Dicke), die mehrfach um das Glasrohr gewickelt ist. Weiterhin sind auch die beiden Flansche geerdet, die das Glasrohr einspannen (siehe Abbildung 6.1).

Das hochfrequente Wechselfeld (13,56 MHz) wird durch einen pulsbaaren Radiofrequenzgenerator (Hüttinger PFG 1600) in die Feldelektrode eingespeist. Der Generator stellt eine regelbare Leistung von 0-1600 Watt zur Verfügung. Zu der RF-Anlage gehört auch eine sogenannte Matchbox (Hüttinger PFM 3000A). Die Matchbox minimiert über ein induktives und zwei automatisch geregelte, kapazitive Elemente die durch das Plasma reflektierte Leistung. Im optimalen Fall kann sie den komplexen Widerstand des Plasmas in einen Widerstand von $50\ \Omega$ umformen und es wird keine Leistung reflektiert, das heißt, die gesamte Leistung, mit der die Feldelektrode gespeist wird, wird eingekoppelt.

Der RF-Generator verfügt selbst nicht über ein Bedienfeld, mit dem ein Pulsen des Plasmas eingestellt werden kann. Allerdings ist er in der Lage ein externes Steuersignal (0-10 V) zu verarbeiten, das ihm die Pulsfrequenz und den Duty-Cycle vorgibt. Der verwendete RF-Generator verfügt über ausreichend geringe Steigzeiten bei der Plasmazündung, so dass das Plasma mit Frequenzen bis in den Kilohertzbereich gepulst werden kann. Als untere Grenze der Pulsfrequenz sind die 50 ms aus der Ungleichung (6.4) anzusehen. Daher sollte eine Pulsfrequenz von 20 Hz nicht unterschritten werden, damit die Partikel während des Durchströmens der Plasmazone zumindest eine Ein-Phase des Plasmas erleben. Das Rechtecksignal zur Steuerung des RF-Generators wird durch

einen Funktionsgenerator (Tektronix AFG 310) erzeugt. Es lassen sich die Frequenz und der Duty-Cycle des Rechtecksignals einstellen.

6.3.3 Vakuumanlage

Die Vakuumanlage dient zur Erzeugung des Unterdrucks und des Gasstromes während des Experiments. Der Pumpenstand besteht aus einer Drehschieberpumpe (Leybold Sogevac SV 65) mit einer Saugleistung von 65 m³/h, die mit PFPE-Öl gefüllt ist, das gegen Sauerstoff unempfindlich ist. Vor der Pumpeneinheit befindet sich ein Feinstaubfilter, um zu verhindern, dass Partikel in den Pumpenraum gelangen. Die Funktion der Steuerung des Drucks wird durch einen kapazitiv arbeitenden Absolutdruckaufnehmer (Baratron von MKS Instruments Typ 626) und ein elektronisch regelbares Butterflyventil (MKS Instruments Typ 153D) übernommen. Druckmesser und Ventil sind über eine Mikroprozessoreinheit (MKS Instruments Typ 647 BE) elektronisch gekoppelt, so dass ein gewünschter Druck unabhängig von dem eingestellten Gasfluss oder der Pumpenleistung eingestellt wird. Da das Butterflyventil nicht dicht schließen kann, befindet sich hinter diesem noch ein manuelles Absperrventil. Über die Mikroprozessoreinheit zur Druckregelung lassen sich auch die thermischen Massenflußregler der Gaszuleitung steuern.

6.4 Auswahl des Precursors und der Monomere

Der nanokristalline Oxidkern, der mit Hilfe des CVS-Prozesses erzeugt wird und in der Plasmazone mit einer Polymerschicht umhüllt wird, soll idealerweise mehrere Bedingungen erfüllen. Da die abgeschiedene Polymerhülle amorph ist, wird die Nachweisbarkeit einer Beschichtung erleichtert, wenn die oxidischen Nanopartikel möglichst kristallin sind. Zum einen lassen sich so mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie die Phase und die Korngröße der kristallinen Kerne ermitteln, zum anderen kann auch im Transmissionselektronenmikroskop ein kristalliner Kern von einer amorphen Hülle gut unterschieden werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt sind katalytische Effekte des Oxidkerns. So ist beispielsweise eine Polymerbeschichtung von Titandioxid mit diesem Verfahren nicht möglich, da die photokatalytischen Eigenschaften des Titandioxids eine Umhüllung der Nanopartikel verhindern [Schallehn 1999]. Weiterhin sollte die Herstellungstemperatur der Partikel im Heißwandreaktor möglichst niedrig sein, damit der Gasstrom nicht zu schnell ist, und die Verweilzeit im Plasmareaktor möglichst hoch ist (siehe Gleichung (6.1)). Auch spielt die Handhabbarkeit des Precursors des Metalloxids eine Rolle. Der Precursor sollte zudem

ausreichend Sauerstoff enthalten, damit dieser zur Einstellung der Stöchiometrie nicht extra zugeführt werden muss, da er eine Polymerabscheidung hemmen würde.

Alle diese Bedingungen sind für Zirkondioxid und den Precursor Zirkonium-tert-butylat, ZTB $\text{Zr}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)_4$, erfüllt (Abbildung 6.3). Das flüssige Alkoholat wird mit dem CVS-Prozess bei 1100°C und einem Druck von 10 hPa in kristallines, tetragonales Zirkondioxid mit einer Korngröße von 5-10 nm umgewandelt [Srdić 2000a].

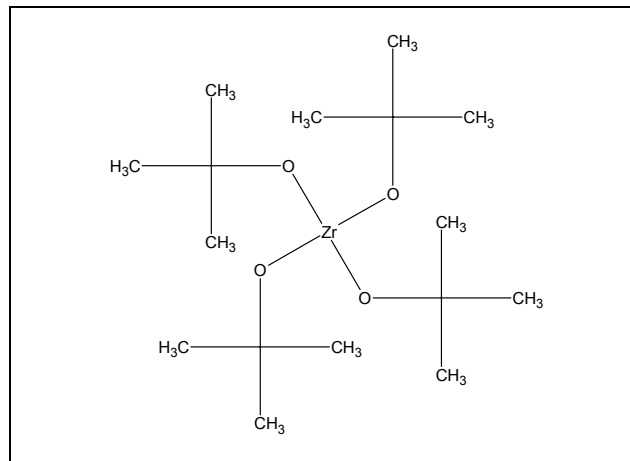
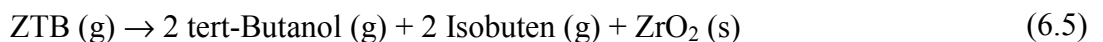
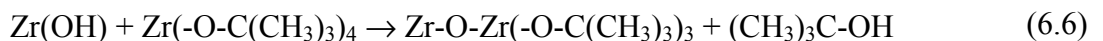


Abbildung 6.3: Strukturformel des Zirkonium-tert-butylats

Für diesen Precursor ist bereits in CVD-Experimenten bei $200\text{--}600^\circ\text{C}$ gezeigt worden, dass eine Umwandlung in ZrO_2 ohne zusätzlichen Sauerstoff möglich ist [Cameron 1999]. Dabei wird für die Zersetzung des Precursors folgender Mechanismus vorgeschlagen (Gleichung (6.5)).



Der dabei vorgeschlagene Mechanismus für das Wachstum des ZrO_2 sieht folgendermaßen aus. ZTB adsorbiert zuerst über eine Hydroxylgruppe auf einer ZrO_2 -Oberfläche. Dabei entsteht tert-Butanol entsprechend der Gleichung (6.6) und Abbildung 6.4.



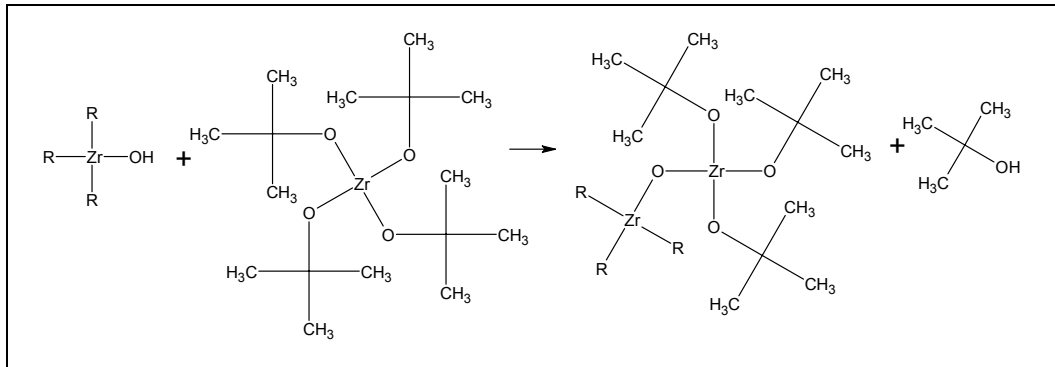


Abbildung 6.4: Adsorption des Zirkonium-tert-butylats an eine Hydroxylgruppe des Zirkondioxids unter Bildung von tert-Butanol

Nun können die Butoxy-Gruppen am Zr-Atom über eine β -Hydrid-Eliminierung abgespalten werden, wobei nach Gleichung (6.7) Isobuten und wieder eine Hydroxylgruppe an der Zirkondioxidoberfläche entstehen (Abbildung 6.5).

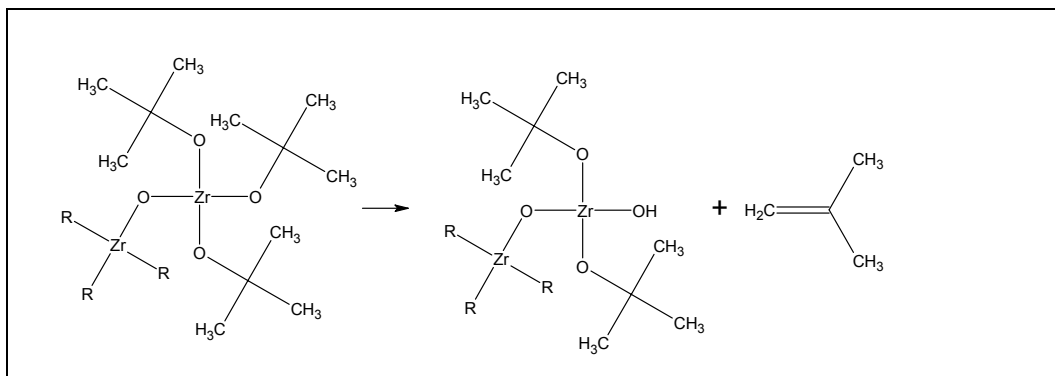
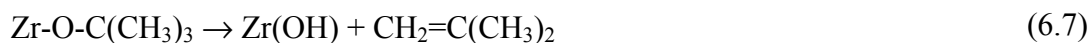


Abbildung 6.5: Abspaltung von Butoxy-Gruppen über β -Hydrid-Eliminierung unter Bildung von Isobuten

Als Monomere für die Polymerbeschichtung kommen vor allem solche Moleküle in Frage, die mehrere funktionelle Gruppen enthalten. Eine von diesen sollte dabei für eine gute Abscheiderate durch die Plasmapolymersation sorgen, während die andere funktionelle Gruppe die Eigenschaften der Polymerhülle definiert. So kann diese dafür sorgen, dass die Polymerbeschichtung mit anderen Molekülen reagieren kann oder dass sie zu den Oberflächeneigenschaften einer Matrix passt.

Für eine hohe Depositionsrate sorgen vor allem Mehrfachbindungen oder zyklische und aromatische Moleküle. Werden gepulste Plasmen verwendet, um andere funktionelle Gruppen im Monomer intakt zu lassen, so haben Moleküle mit Mehrfachbindungen viele Vorteile. Daher sollten die ausgewählten Moleküle neben den funktionellen Gruppen, die die Eigenschaften der Polymerbeschichtung einstellen, Mehrfachbindungen enthalten. Mit

diesem Hintergrund werden die Monomere Maleinsäureanhydrid (MSA) und Allylamin ausgewählt (Abbildung 6.6).

Das MSA enthält neben einer Doppelbindung eine Anhydridgruppe, die mehrere Funktionen übernehmen kann. Zum einen ist sie sehr polar und lässt sich durch Wasser zur Maleinsäure hydrolysieren. Dieses ermöglicht eine gute Dispergierbarkeit in polaren Matrices wie Wasser oder Kunststoffen auf der Basis von Acrylsäurederivaten, wie zum Beispiel Plexiglas. Weiterhin können an dieser funktionellen Gruppe weitere Reaktionen durchgeführt werden, wie beispielsweise die Addition eines Amins, die zur Aufspaltung des Anhydrids in eine Carboxylgruppe und ein Amid führt. Entscheidend aber ist, dass für die Plasmapolymersation von MSA bereits gezeigt worden ist, dass durch eine Verringerung des Duty-Cycles der Gehalt an Anhydridgruppen in der abgeschiedenen Polymerschicht erhöht werden kann [Ryan 1996, Jenkins 2000]. Während bei der Verwendung eines kontinuierlichen Plasmas nahezu alle Anhydridgruppen aufgespalten werden, bleibt ein Großteil dieser Gruppen erhalten, wenn das Plasma mit einem Duty-Cycle von etwa 1-3 % gepulst wird. Beiden Arbeitsgruppen ist es gelungen, verschiedenste Amine an die Anhydridgruppen zu addieren, indem die Schichten mit dem jeweiligen Amin bedeckt worden sind [Evenson 2000; Schiller 2002]. Diese Ergebnisse sollen durch die Verwendung von MSA als Monomer auch auf die Beschichtung von Nanopartikeln übertragen werden.

Für das Allylamin gilt ähnliches. Auch dieses Monomer enthält eine Doppelbindung und als funktionelle Gruppe eine Aminogruppe. Durch gepulste Plasmapolymersation mit einem geringen Duty-Cycle sind Schichten mit einem hohen Gehalt an Aminogruppen abgeschieden worden [van Os 1999; Schönherr 2000]. Kontinuierliche Plasmen führen dagegen zu einem hohen Anteil an Nitril-Gruppen. Oberflächen mit einem hohen Gehalt an Aminogruppen sind in biomedizinischen Bereichen von Interesse, da sie die Adsorption von Proteinen und die Adhäsion von Zellen beeinflussen. Auch die Möglichkeiten der Aminofunktionalisierung sollen auf die Beschichtung von Nanopartikeln übertragen werden.

Als ein weiteres Monomer wird das Gas Acetylen (Ethin) verwendet (Abbildung 6.6). In plasmapolymersierten Schichten aus Acetylen sind Dreifachbindungen festgestellt worden [Tsai 1995]. Durch die Abscheidung in gepulsten Plasmen soll der Gehalt an Mehrfachbindungen in der Schicht noch vergrößert werden. Diese Mehrfachbindungen könnten dann in radikalische Kettenreaktionen eingebunden werden, wie sie bei der Herstellung von Polymeren verwendet werden. Nanopartikel, die mit einer Polymerschicht umhüllt sind, die Mehrfachbindungen enthält, könnten in ein Monomer, wie zum Beispiel Methylmethacrylat, eingearbeitet werden. Wird dieses Monomer anschließend radikalisch

polymerisiert, könnten die Nanopartikel durch die Mehrfachbindungen in ihrer Beschichtung fest in das Polymernetzwerk eingebaut werden.

Zur Herstellung von Polymerschichten mit einem hohen Fluorgehalt werden die Monomere Trifluormethan (CHF_3) und Hexafluorxytol (1,3-Bis-trifluormethylbenzol, HFX) verwendet (Abbildung 6.6). Beide Monomere enthalten eine oder mehrere Trifluormethylgruppen. Bei dem Trifluormethan soll die Vernetzung über eine Spaltung der Bindung zwischen dem Kohlenstoff- und dem Wasserstoffatom erfolgen. Beim HFX erfolgt die Vernetzung über die Aufspaltung des Benzolrings im Plasma. Für die Dispergierung von Nanopartikeln in fluorierten Matrices ist eine Polymerbeschichtung mit vielen Fluoratomen unbedingt notwendig.

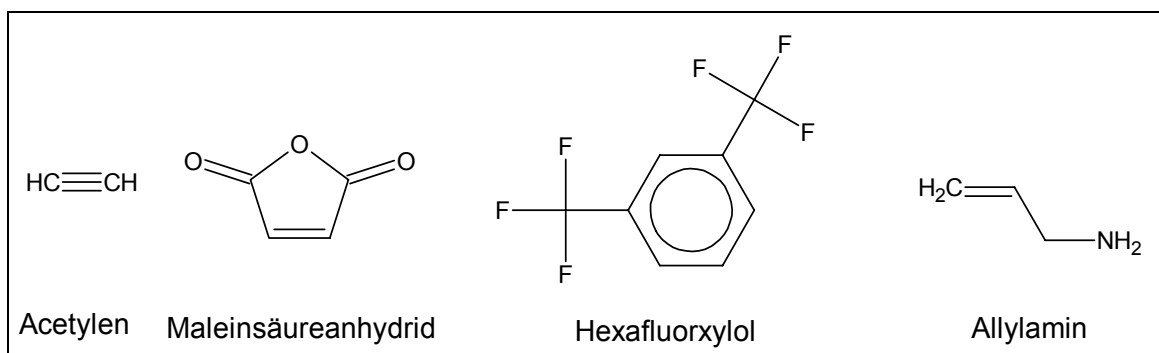


Abbildung 6.6: Strukturformeln der verwendeten Monomere

6.5 Aufbau des Beschichtungsreaktors

Wie bereits erwähnt wird der komplette Reaktor zur Polymerbeschichtung von oxidischen Nanopartikeln durch eine Integration des Plasmamoduls hinter dem Heißwandreaktor eines typischen CVS-Versuchsaufbaus realisiert. Die Abbildung 6.7 zeigt eine Skizze dieser CVS-Plasma-Anlage. Der Reaktor lässt sich in fünf Module gliedern:

- die Edukt-Zufuhr zur Verdampfung des Metalloxidprecursors,
- die Pyrolysezone (Heißwandreaktor), in der die oxidischen Nanopartikel synthetisiert werden,
- das Plasmamodul, in dem die Polymerschichten auf den Nanopartikeln abgeschieden werden,
- der thermophoretische Pulversammler zur Abscheidung der Partikel aus dem Gasstrom und
- die Pumpenanlage zur Erzeugung des Vakuums.

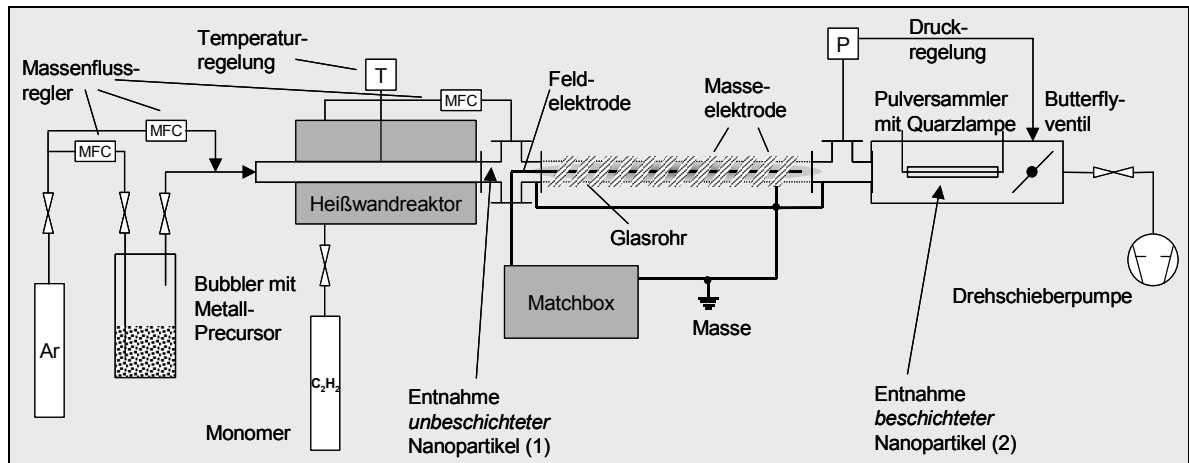


Abbildung 6.7: Skizze des CVS-Plasma-Reaktors zur Herstellung Polymer-beschichteter oxidischer Nanopartikel. An den Positionen (1) und (2) können unbeschichtete beziehungsweise beschichtete Nanopartikel entnommen werden.

An zwei Stellen im Reaktor werden in verstärktem Maß Nanopartikel während der Synthese abgeschieden. Zum einem gewollt im Pulversammler (Position 2) durch einen mit Hilfe der Quarzlampe „künstlich“ hervorgerufenen Temperaturgradienten. An dieser Stelle wird der Großteil der Nanopartikel abgeschieden. Zum anderen kommt es prozessbedingt hinter dem Heißwandreaktor am Übergang zum Flansch auch zu einem großen Temperaturunterschied, der zu einer Deposition von Partikeln an dieser Stelle führt (Position 1). Bei dem normalen CVS-Prozess wird dadurch die Ausbeute an Partikeln verringert. Bei den hier durchgeführten Versuchen ist die Abscheidung wünschenswert, um Referenzproben zu erhalten, und wird daher durch Kühlung noch forciert. Da die an dieser Stelle abgeschiedenen Partikel noch nicht mit dem Plasma in Kontakt gekommen sind, sind sie auch nicht mit einem Polymer beschichtet worden. Daher eignen sie sich ausgezeichnet zum Vergleich mit den beschichteten Partikeln aus dem Sammler.

Die Abbildung 6.8 zeigt ein Foto der gesamten Anlage. In der Plasmazone ist ein violettes Argonplasma zu erkennen. Die einzelnen Module sind mit Buchstaben gekennzeichnet. Unter der Precursorzuleitung (A) befinden sich die Temperatursteuerungen für die Heizbänder und den Heißwandreaktor. Unter der Pyrolysezone (B) ist das Steuergerät für die Regelung des Drucks und der Massenflüsse montiert. Der Flansch, aus dem die unbeschichteten Nanopartikel gewonnen werden (Position 1), ist vor dem Plasmamodul zu erkennen. Der metallische Kasten direkt neben der Plasmazone ist die Matchbox, der RF-Generator und der Funktionsgenerator befinden sich darunter. Die beschichteten Nanopartikel werden aus dem Sammler (D), der Position 2, gewonnen. Im Anschluss daran ist das Butterflyventil der Vakuumanlage zu erkennen. Die Drehschieberpumpe befindet sich auf dem Boden darunter.

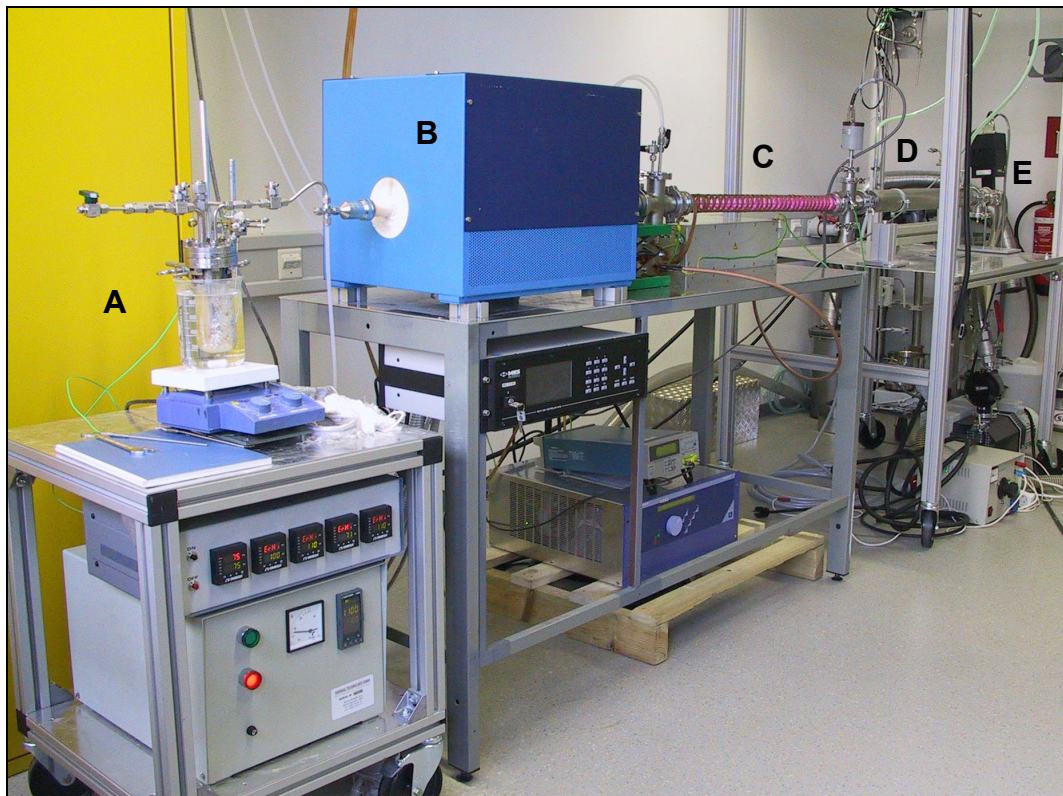


Abbildung 6.8: Foto des CVS-Plasma-Reaktors, A: Precursorzuleitung; B: Pyrolysezone; C: Plasmamodul; D: Pulversammler; E: Vakuumanlage

Im folgenden werden die einzelnen Module der Anlage detailliert beschrieben.

6.5.1 Precursorzuleitung

Die Edukt-Zufuhr dient zum Verdampfen des jeweiligen Precursors, seiner Anreicherung an das Trägergas und der Zuführung des Trägergas-Precursor-Gemisches. Die Anreicherung des Zirkonium-tert-butylats (ZTB) an den Trägergasstrom erfolgt durch eine Gaswaschflasche (Bubbler). Der Bubbler mit dem flüssigen ZTB wird durch ein temperaturgesteuertes Wasserbad auf 74-76°C erhitzt, wobei die optimale Temperatur bei 75°C liegt. Bei dieser Temperatur siedet der Precursor noch nicht, sein Dampfdruck ist aber stark erhöht. Der Precursor wird mit einem durch einen Massenflußregler gesteuerten Argonstrom von 50 sccm durchspült, welcher sich so bis zu einem bestimmten Grad mit Precursor-Molekülen anreichert. Es entsteht ein konstanter Gasfluss eines Argon-Precursor-Gemisches. Um eine Kondensation des Precursors am metallischen Deckel des Bubblers und in den Zuleitungen zu verhindern, werden der Deckel und die Leitungen mit Heizbändern auf eine Temperatur von 100°C beziehungsweise 110°C gebracht.

In die Pyrolysezone wird zusätzlich Argon mit dem Massenfluss eingeleitet, der sonst bei der CVS-Synthese von reinen oxidischen Nanopartikeln für den Sauerstoff verwendet

wird. Im Fall des Zirkoniumdioxids sind das 1000 sccm. Dadurch wird die Geschwindigkeit des Gasstroms und damit die Verweilzeit in der Pyrolysezone auf dem gleichen Niveau gehalten wie bei den herkömmlichen CVS-Versuchen.

Aufgrund der starken Empfindlichkeit des Precursors gegenüber der Luftfeuchtigkeit wird der Bubbler unter Schutzgas in einer Glovebox befüllt. Vor jeder Füllung wird der Bubbler zudem sorgfältig ausgeheizt. Der Precursor wird entweder von ABCR (www.abcr.de; Bestellnummer AKZ946) oder von PI-KEM (<http://freespace.virgin.net/pikem.rouse/index.htm>) bezogen. Die Reinheit liegt bei über 97%.

Statt des Monomers kann auch Sauerstoff zugeleitet werden, so dass im Reaktor mit Argon ein Ätzplasma zu Reinigungszwecken gezündet werden kann. Auf diese Weise wird vor jedem Versuch der Reaktor von Verunreinigungen und Rückständen befreit.

6.5.2 Pyrolysezone

In der Pyrolysezone wird der Precursor durch die hohe Temperatur zersetzt. Die gewünschte Verbindung entsteht durch homogene Keimbildung in der Gasphase. Die Zersetzung erfolgt in einem Rohr aus Aluminiumoxid (Degussit AL 23 von Friatec) mit einem Innendurchmesser von 19 mm und einer Länge von 650 mm, das durch einen Hochtemperaturwiderstandsofen (Thermal Technologies) mit einer Heizzonenlänge von 450 mm beheizt wird. Der Ofen wird über einen elektronischen Regler gesteuert (Eurothem). Über Cajonflansche mit hochtemperatur-beständigen Kunststoffdichtungen ist die Pyrolysezone mit der Edukt-Zufuhr und dem Beschichtungsmodul verbunden.

Im Flansch hinter der Pyrolysezone und vor der Monomerzuführung kommt es aufgrund des Temperaturunterschiedes zu einer Abscheidung von unbeschichteten Nanopartikeln, die nach Ende eines Versuchs von den Flanschwandungen abgeschabt werden (Position 1). Durch eine Kühlung des Flansches mit feuchten Lappen werden an dieser Stelle etwa 30-100 mg Pulver pro Versuch (Dauer 60 oder 90 min) abgeschieden.

6.5.3 Plasmamodul

Im Beschichtungsmodul werden die in der Pyrolysezone gebildeten Nanopartikel durch Plasmapolymersation beschichtet. Dabei werden die in die Reaktionszone eingeleiteten Monomere durch ein Radiowellenplasma angeregt und die Polymerschicht bildet sich durch heterogene Keimbildung auf der Oberfläche der Nanopartikel.

Gegenüber dem in Kapitel 6.3.2 beschriebenen Aufbau ergeben sich die zwei folgenden Veränderungen. Das Baratron zur Druckmessung befindet sich jetzt hinter der Plasmazone und vor dem Pulversammler. Die Monomerzuführung erfolgt nicht mehr in

Gasstromrichtung sondern orthogonal dazu. Diese Änderungen sind aufgrund der Reaktorgeometrie notwendig. Mit dem Monomer wird kein zusätzliches Argon zugeführt, da dieses bereits vor der Pyrolysezone eingeleitet wird. Die Ausnahme bildet natürlich die Verwendung eines Monomerbubblers nach Abbildung 6.2c.

Die beiden folgenden Abbildungen zeigen Aufnahmen von verschiedenen Plasmen. Deutlich sind die unterschiedlichen Färbungen je nach zugesetzten Gasen und Monomeren zu erkennen.

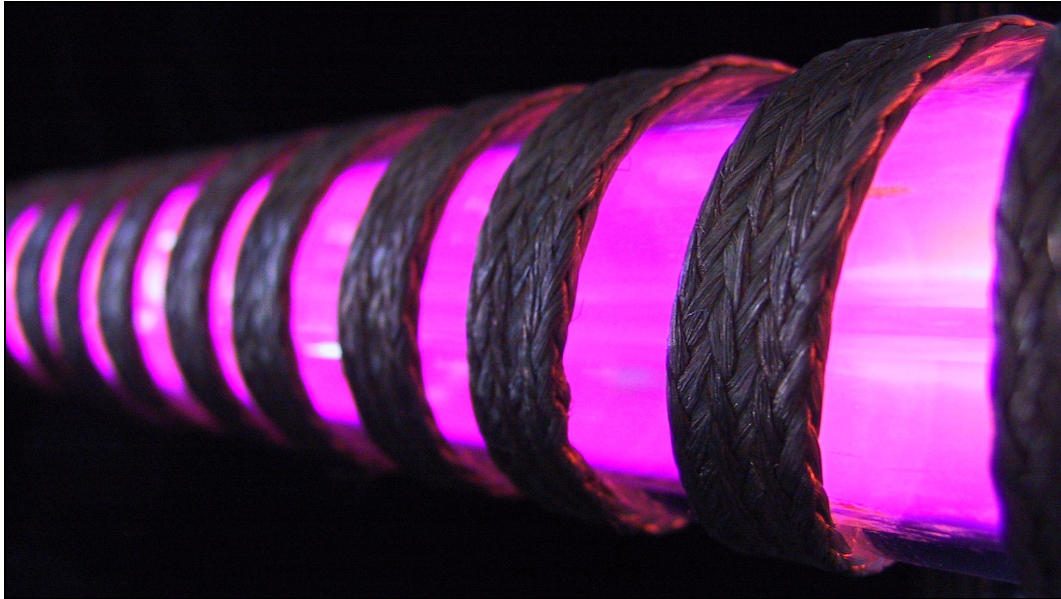


Abbildung 6.9: Foto eines Argonplasmas

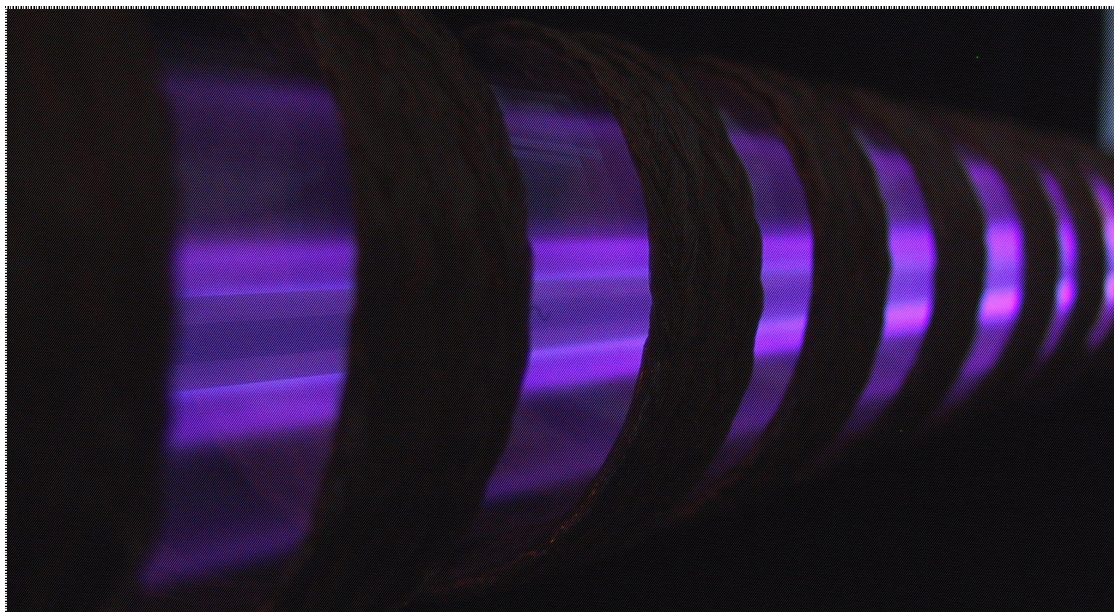


Abbildung 6.10: Foto eines Plasmas mit Maleinsäureanhydrid

6.5.4 Thermophoretischer Sammler

Die Sammlereinheit dient zum Abscheiden der Polymer-beschichteten, oxidischen Nanopartikel (Position 2).

Der thermophoretische Sammler besteht aus einem 900 mm langen KF 40 Edelstahlrohr, das mit einem 770 mm langen Kühlmantel umgeben ist, der mit Wasser gekühlt wird. Im Innern des Rohres befindet sich ein IR-Strahler aus Quarzglas ohne Reflektor mit einem Durchmesser von 10 mm und einer beheizten Länge von 770 mm. Er verfügt bei einer Spannung von 220 V über eine Leistung von bis zu 3000 W. Der Strahler wird über einen Trafo mit Stromstärke von 4,5 A angesteuert, wodurch eine Heizleistung von knapp 1000 W erzeugt wird. Dadurch wird ein Temperaturgradient zwischen Strahler und Wand des Sammlers erzeugt, der auf die durch die Sammlereinheit fliegenden Nanopartikel eine thermophoretische Kraft ausübt. Die Nanoteilchen schlagen sich auf den gekühlten Wänden des Rohres nieder. Nach Beendigung des Versuchs werden die Flansche an den Enden des Rohres entfernt und das abgeschiedene Nanopulver mit einem Teflonschaber herausgeholt.

Die Dauer eines Versuchs beträgt entweder 60 oder 90 min.

6.5.5 Vakuumanlage

Die Vakuumanlage ist völlig identisch mit dem in Kapitel 6.3.3 beschriebenen Modul. Durch das Butterflyventil wird ein Druck von 10 hPa eingestellt.

7 Synthese von nanokristallinem Zirkondioxid

Bevor mit der Beschichtung der nanokristallinen Partikel mit Polymeren begonnen werden kann, muss geprüft werden, ob aus dem Precursor ZTB in der CVS-Anlage auch ohne zusätzlichen Sauerstoff nanokristallines, stöchiometrisches Zirkondioxid hergestellt werden kann.

7.1 Versuchsdurchführung

Die Versuche sind mit dem in Kapitel 5 beschriebenen Aufbau durchgeführt worden, das heißt die Plasmazone ist nicht in den CVS-Reaktor integriert. Anders als bei bisherigen CVS-Versuchen [Srđić 1999] ist kein zusätzlicher Sauerstoff zugeleitet worden, sondern dieser durch Argon ersetzt worden. Die Versuchsbedingungen sind bereits im Kapitel 6.5 beschrieben. Es werden drei Experimente mit Temperaturen von 1300°C, 1100°C und 1000°C im Heißwandreaktor durchgeführt. Das Ziel ist es, kristallines einphasiges Zirkondioxid herzustellen. Auf diese Weise werden pro Stunde etwa 300 mg ZrO_2 synthetisiert.

7.2 Ergebnisse

Bei einer Temperatur im Rohrfen von 1300°C ist das erhaltene Zirkondioxid grau-grünlich gefärbt. Die Röntgendiffraktometrie zeigt die tetragonale Phase des Zirkondioxids mit einer Korngröße, ermittelt durch die Scherrer-Gleichung, von 5 nm. Die untypische Färbung des Produkts geht wahrscheinlich auf Kohlenstoff zurück, der von den pyrolysierten, organischen Resten des Precursors stammt. Der fehlende Sauerstoff verhindert eine vollständige Oxidation der organischen Nebenprodukte zu Wasser und Kohlenstoffoxiden.

Um eine Verfärbung des Zirkondioxids zu vermeiden, wird die Temperatur in der Pyrolysezone auf 1000°C gesenkt. Bei diesen Temperaturen sollten die beim Zerfall des ZTBs entstehenden Nebenprodukte kaum zu Kohlenstoff zersetzt werden. Tatsächlich ist das erhaltene Zirkondioxid völlig farblos. Allerdings zeigt das XRD neben der tetragonalen Phase, deutliche Anteile der monoklinen Phase. Auch amorphes ZrO_2 kann aufgrund des Diffraktogramms nicht ausgeschlossen werden. Die Korngröße der kristallinen Bestandteile liegt wieder bei 5 nm.

Eine Erhöhung der Temperatur auf 1100°C führt zum gewünschten Produkt. Das ZrO_2 ist farblos, also nicht durch Kohlenstoff verschmutzt, und vollständig einphasig tetragonal.

Die Abbildung 7.1 zeigt das Röntgendiffraktogramm dieser Probe. Zum Vergleich sind die Reflexe der kubischen Phase des ZrO_2 nach der ICDD-Datenbank als schwarze Balken dargestellt. Sehr deutlich ist eine Übereinstimmung zu erkennen. Allerdings können bei dieser Korngröße und der damit auftretenden Verbreiterung der Reflexe die kubische und tetragonale Phase des ZrO_2 nicht mehr unterschieden werden [Ehrenberg 2002]. Die leichte Intensitätserhöhung bei etwa 40° für 2θ tritt bei anderen Diffraktogrammen des ZrO_2 nicht auf (siehe Abbildung 8.2).

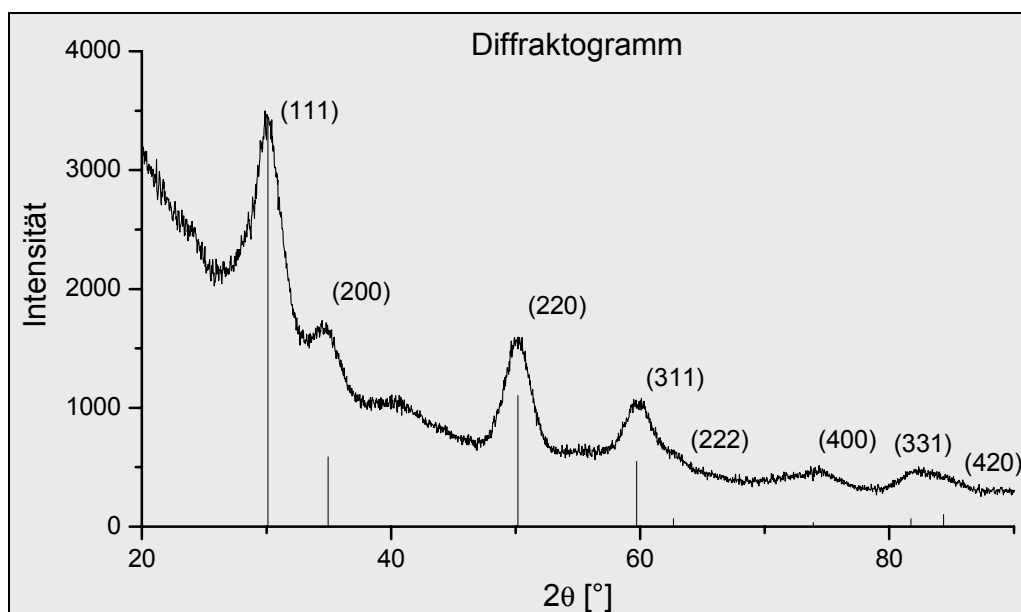


Abbildung 7.1: Röntgendiffraktogramm von ZrO_2 synthetisiert bei 1100°C

Für eine Korngrößenbestimmung mit Hilfe der Scherrergleichung wird der Reflex (220) bei der Position von etwa 50° für 2θ herangezogen. Die Ergebnisse der Berechnung sowie eine Abschätzung der Teilchengröße der Partikel aufgrund von BET-Messungen findet sich in Tabelle 7.1.

Tabelle 7.1: Korn- und Teilchengröße des ZrO_2

	d_{XRD} [nm]	d_{BET} [nm]	S [m ² /g]
ZrO_2	3,8	4,3	250

Die Daten zeigen eine gute Übereinstimmung, das heißt zwischen der durch XRD bestimmten Korngröße und der aus der spezifischen Oberfläche abgeleiteten Teilchengröße ist kaum ein Unterschied. Dieses ist auf den geringen Grad an Agglomeration der Nanopartikel zurückzuführen [Klein 1998].

Die Ergebnisse stehen in Einklang mit Versuchen an der CVS-Anlage, die mit zusätzlichem Sauerstoff durchgeführt worden sind. Bei Temperaturen von 1100°C beträgt hier der Anteil der tetragonalen Phase deutlich über 90 %. Die Korngröße liegt bei etwa 4 nm [Winterer 2002].

Zur Dispergierung der Partikel eignet sich sehr gut 0,01 molare Salzsäure. Mit Hilfe der Ultraschallsonotrode lassen sich die Partikel deutlich unter 100 nm dispergieren. Die Abbildung 7.2 zeigt die Größenverteilung der ZrO_2 -Partikel in 0,01 n HCl nach der Ultraschallbehandlung.

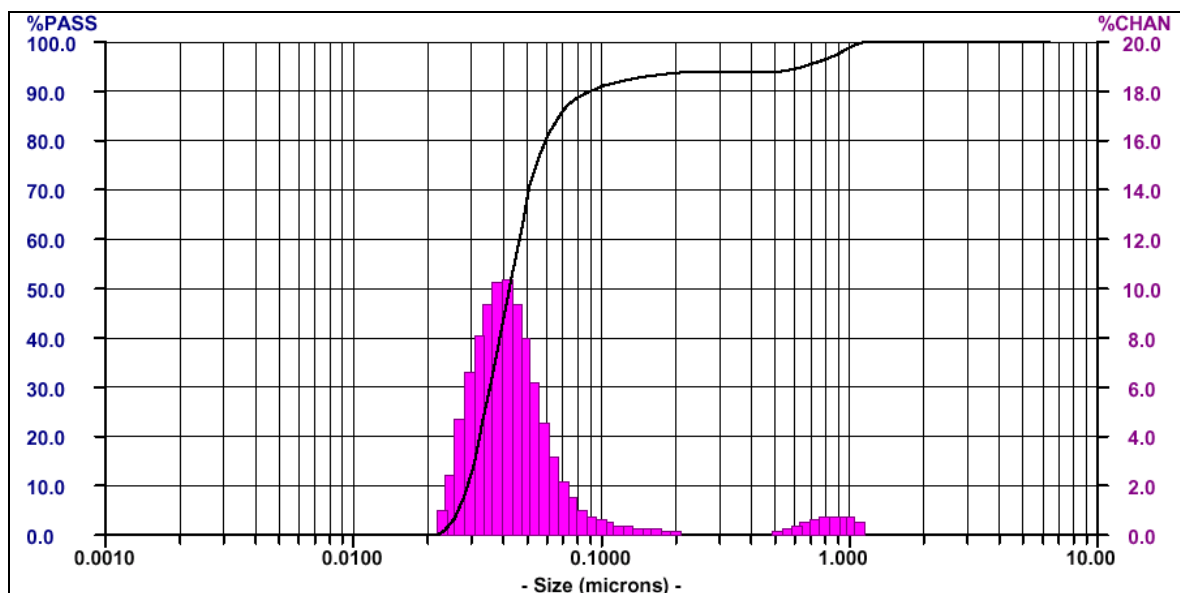


Abbildung 7.2: Volumenbezogene Teilchengrößenverteilung einer Dispersion von ZrO_2 in 0,01 n HCl gemessen mit dynamischer Lichtstreuung

Die mittlere Größe der dispergierten Teilchen liegt bei circa 40 nm. Diese Größe wurde auch bei der Ultraschalldispergierung von ZrO_2 erzielt, das über das herkömmliche CVS-Verfahren, das heißt mit Zugabe von Sauerstoff, synthetisiert worden ist [Möller 2000]. Im Größenbereich von 1 µm zeigen sich noch einige wenige große Partikel, die auf große Aggregate zurückzuführen sind. Solche Teilchen lassen sich aber leicht durch Zentrifugation entfernen. Das bedeutet, dass die nanoskalaren Eigenschaften der Partikel auch in Dispersionen erhalten bleiben. Die gute Dispergierbarkeit der Teilchen ist ein weiterer Hinweis auf den geringen Grad an Agglomeration, der durch die CVS-Route erreicht werden kann. Die ZrO_2 -Nanopartikel lassen sich allerdings nicht auf die Größe der Primärpartikel dispergieren. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass beim ZrO_2 bei Partikelabständen von unter 1 nm die adhäsive van-der-Waals-Kraft repulsive elektrostatische Kräfte übersteigt [Möller 2000]. Daher tendieren ZrO_2 -Nanopartikel aufgrund ihrer geringen Oberflächenladung allgemein zur Agglomeration.

Da für den Nachweis der Polymerbeschichtungen und die Untersuchung ihrer Strukturen die Infrarotspektroskopie eine wichtige Analysemethode ist, wird auch von dem reinen ZrO_2 -Pulver ein IR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 7.3).

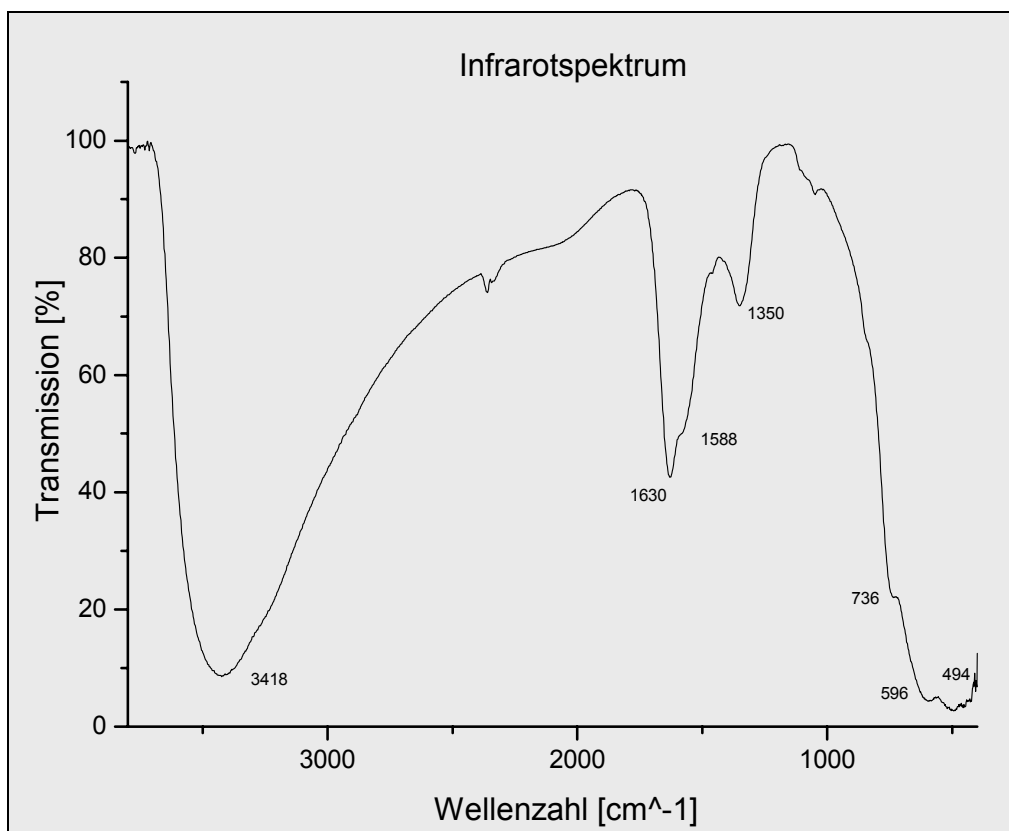


Abbildung 7.3: Infrarotspektrum von ZrO_2 -Nanopartikeln synthetisiert bei 1100°C

Die Banden lassen sich folgendermaßen zuordnen (Tabelle 7.2). Die kleine Bande bei etwa 2360 cm^{-1} ist die Streckschwingung von Kohlendioxid, gerätespezifisch bedingt und daher nicht in der Tabelle aufgeführt.

Tabelle 7.2: Zuordnung der Banden des ZrO_2

Position [cm^{-1}]	Zuordnung	Literaturstelle
3418	ν OH (Valenz)	[Bokhimi 1998; Hesse 1991]
1630	δ OH (Deformation)	[Bokhimi 1998; Hesse 1991]
1588	ν COO^- Carboxylat (Valenz)	[Ouyang 1997; Jung 2000]
1350	ν COO^- Carboxylat (Valenz)	[Ouyang 1997; Jung 2000]
736	ZrO_2 Festkörper	[Chatterjee 2001]
596	ZrO_2 Festkörper	[Moalla 1999; Chatterjee 2001]
494	ZrO_2 Festkörper	[Moalla 1999; Chatterjee 2001]

Die Schwingungen der OH-Gruppe sind auf Wasser zurückzuführen, das während der Herstellung oder nach dem Entfernen des Pulvers aus dem Sammler auf den Partikeln adsorbiert. Im Bereich von $1580\text{--}1320\text{ cm}^{-1}$ sind in mehreren Untersuchungen Banden

nachgewiesen worden, die auf die Adsorption von Schwingungen der Carboxylgruppe in verschiedenen Karbonationen auf ZrO_2 zurückgeführt worden sind. Bei den ZrO_2 -Nanopartikeln können durch den Kontakt mit Luft solche Karbonatspezies auf der Oberfläche adsorbieren. Auch bei Herstellung von nanokristallinem Aluminiumoxid über einen CVS-Prozess ohne zusätzlichen Sauerstoff sind in den IR-Spektren Banden an ähnlichen Positionen beobachtet worden [Schallehn 2003]. Die starke Absorption bei Wellenzahlen kleiner als 800 cm^{-1} ist auf die Festkörperschwingungen der Zr-O-Zr Bindungen zurückzuführen. Diese werden sowohl bei der Synthese von ZrO_2 -Partikeln über einen Sol-Gel-Prozess festgestellt [Moalla 1999] als auch an Schichten aus Zirkonoxid, die über CVD aus dem Precursor ZTB hergestellt werden [Chatterjee 2001].

Auch das XPS-Spektrum der bei dieser Temperatur synthetisierten ZrO_2 -Nanopartikel (Abbildung 7.4) zeigt die Phasenreinheit der Partikel. Die Intensitäten der Sauerstoff und Zirkonium-Peaks deuten genau wie die chemischen Verschiebungen auf Zirkondioxid hin. Der geringe Anteil an Kohlenstoffatomen rührt von adsorbierten Kohlenwasserstoffen und den Karbonationen her und ist in dieser Größenordnung normal. Das Spektrum zeigt, dass das Zirkondioxid nicht durch Kohlenstoff oder Reste des Precursors verunreinigt ist, obwohl die Zerfallsprodukte des Precursors nicht durch zusätzlichen Sauerstoff pyrolysiert werden. Es adsorbieren auf den Partikeln keine größeren Mengen der Zersetzungsprodukte Isobuten oder tert-Butanol (siehe Gleichung (6.5)).

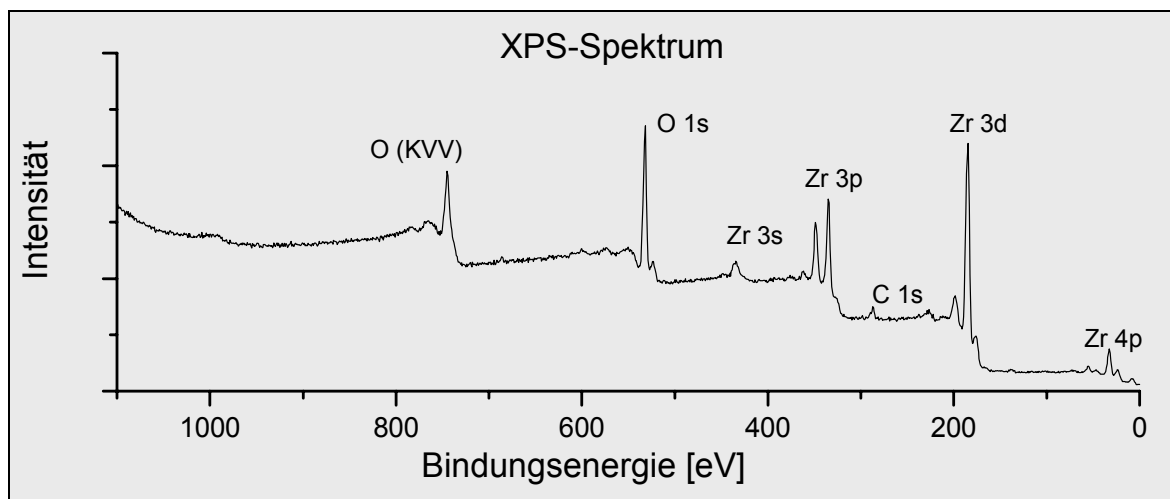


Abbildung 7.4: XPS-Spektrum von ZrO_2 -Nanopartikeln synthetisiert bei 1100°C

Die TEM-Aufnahmen zeigen die hohe Kristallinität, kristallographische Habitus Ebenen und die geringe Größe der Partikel sowie deren enge Partikelgrößenverteilung (siehe Abbildung 7.5).

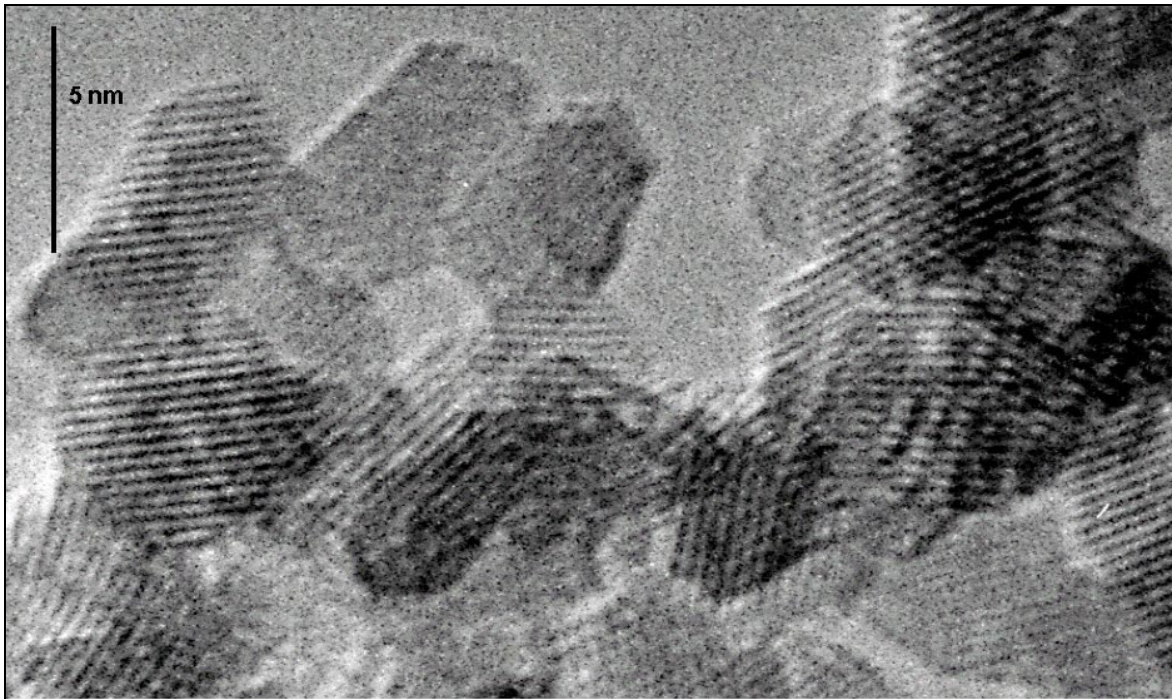


Abbildung 7.5: Hochauflösende TEM-Aufnahme der ZrO₂-Nanopartikel

7.3 Zusammenfassung

Die Versuche zeigen, dass die Herstellung von Zirkondioxid ohne zusätzlichen Sauerstoff möglich ist. Das Produkt ist vollständig kristallin und einphasig tetragonal. Die Nanopartikel haben eine Korngröße von 5 nm, sind nur schwach agglomeriert und lassen sich in saurem Wasser auf deutlich unter 100 nm dispergieren. Größere Mengen an adsorbierten Precursorresten sind auf den Nanopartikeln nicht nachweisbar, und auch eine Verunreinigung durch Kohlenstoff findet sich nicht auf oder in den Partikeln.

8 Beschichtung des ZrO_2 mit den Precursor-Nebenprodukten

Nach Gleichung (6.5) entstehen bei der Zersetzung des Precursors ZTB zu ZrO_2 die Nebenprodukte Isobuten und tert-Butanol. Diese sind nach der Entstehung der ZrO_2 -Partikel im Heißwandreaktor im Gasstrom enthalten, wenn dieser in die Plasmazone gelangt. Daher können auch diese Nebenprodukte durch das Plasma vernetzt werden und sich als Polymerschicht auf den Partikeln niederschlagen. Dieses gilt insbesondere für das Isobuten mit seiner Doppelbindung, das sich im Plasma leicht vernetzen lassen sollte. Es wird untersucht, ob sich die ZrO_2 -Nanopartikel durch die Nebenprodukte der Zersetzung des Precursors beschichten lassen. Zu Vergleichszwecken wird mit Beschichtungsexperimenten an Glassubstraten mit den reinen Nebenprodukten Isobuten und tert-Butanol begonnen.

8.1 Beschichtung von Substraten mit Isobuten und tert-Butanol

8.1.1 Versuchsdurchführung

Für die Beschichtungen der Glassubstrate wird der Reaktor aus Abbildung 6.1 verwendet. An verschiedenen Stellen in der Plasmazone werden Glassubstrate deponiert, die aus polierten und gereinigten Objektträgern bestehen. Mit ihrer Hilfe kann am Profilometer die Dicke der abgeschiedenen Polymerschicht bestimmt werden. Für FTIR-Untersuchungen wird vorne in die Plasmazone ein Kaliumbromid-Pressling gelegt, auf dem sich wie auf den Glassubstraten eine Polymerschicht abscheidet, die dann im IR-Spektrometer untersucht werden kann. Die genauen Substratpositionen, jeweils in der Entfernung vom Flansch, an dem sich der Gaseinlass befindet, finden sich in Tabelle 8.1.

Tabelle 8.1: Positionen der Glas- und KBr-Substrate

Position [mm]	Bezeichnung
60	1. Glassubstrat
135	KBr-Pressling
200	2. Glassubstrat
520	3. Glassubstrat
635	4. Glassubstrat

Durch die Verteilung der Glassubstrate über die gesamte Länge der Plasmazone erhält man Informationen über die Veränderung der Beschichtungsraten an den einzelnen Stellen im Reaktor.

Es werden mit Isobuten (Fluka, Reinheit: >99%) Versuche mit einem kontinuierlichen Plasma mit einer eingekoppelten Leistung von 99 W und einem gepulsten Plasma (Ein-Phase 10 ms, Aus-Phase 30 ms) ebenfalls bei 99 W durchgeführt. Mit den gleichen Parametern wird versucht mit tert-Butanol und mit einem Gemisch aus Isobuten und tert-Butanol Polymerschichten abzuscheiden. Bei allen Versuchen wird zusätzlich ein Argongasstrom mit einem Fluss von 1000 sccm zugeleitet, um die Bedingungen der CVS-Anlage zu simulieren. Die Versuchsdauer beträgt 30 min.

Die Zuleitung der jeweiligen Monomere wird nicht quantitativ erfasst. Im Fall des Isobuten ist die Druckdose mit einem Ventil ausgestattet, das einen überschüssigen Gasfluss nach außen entweichen lässt, wenn an der Entnahmestelle des Ventils der Gasfluss durch einen Massenflussregler reguliert wird. Daher wird das Handrad des Ventils um etwa 1/6 Umdrehung geöffnet. Auch für das tert-Butanol steht keine geeignete Dosiervorrichtung zur Verfügung, da das tert-Butanol bei Raumtemperatur fest ist und so einen Massenflussregler schädigen könnte, wenn es im Bereich des Steuerventils auskondensiert. Der Dampfdruck beträgt bei Raumtemperatur 40,7 hPa [Merck 2002]. Daher kann ein Vorratsbehälter direkt an die Anlage angeschlossen werden. Aufgrund dieser Tatsachen haben die Versuche einen qualitativen Charakter.

8.1.2 Ergebnisse

Bei der Abscheidung von Isobuten in einem kontinuierlichen Plasma wird auf allen Glassubstraten eine leicht gelbliche Beschichtung mit einer Dicke von 200-900 nm festgestellt, wobei die Schichtdicke zum 3. und 4. Glassubstrat hin immer größer wird. Bei der Verwendung eines gepulsten Plasmas ist nur auf diesen Substraten eine Schicht nachweisbar, die auf dem 3. Substrat etwa 100 nm und auf dem 4. knapp 200 nm stark ist.

Die Versuche mit tert-Butanol führen nicht zu einer Schichtdeposition. Auch bei einer Kombination der beiden Nebenprodukte des Precursors sind keine Polymerfilme entstanden. Generell erfolgt die Abscheidung von Schichten aus gesättigten Alkoholen mit sehr geringen Depositionsraten [Yasuda 1985]. Beispielsweise liegt die Abscheiderate von Ethylenglykol (1,2 Ethandiol), der allerdings zwei Hydroxylgruppen enthält, unter ähnlichen Bedingungen bei nur 0,3 nm pro Minute [Yoshimura 1996]. Selbst nach einer Versuchsdauer von 30 min wäre bei dieser Aufwachsrate die Schicht im Profilometer nicht mehr nachweisbar. Auch das Pulsen des Plasmas kann die Depositionsrate nicht erhöhen, da es sich um eine gesättigte Verbindung handelt. Im Bereich der gleichzeitigen Einleitung

eines Alkens und eines gesättigten Alkohols in ein Plasma existieren keine Literaturhinweise. Eigentlich wäre hier unter Annahme einer einfachen Mischungsregel eine gegenüber dem Einsatz von reinem Isobuten verminderte Schichtdeposition zu erwarten. Da dennoch auf den Glassubstraten keine Schichtabscheidung nachgewiesen werden kann, scheint der Partialdruck des tert-Butanol gegenüber dem Isobuten stark erhöht zu sein, so dass die geringe Depositionsrate des tert-Butanols überwiegt.

Die Abbildung 8.1 zeigt das Infrarotspektrum der Schicht, die aus Isobuten bei einem kontinuierlichen Plasma abgeschieden wird. Das Spektrum zeigt die Banden der Adsorptionen der Valenz- und Deformationsschwingungen der CH₃- und CH₂-Gruppen. Diese Banden und ihre Breite sind für ein Plasmapolymer aus einem ungesättigten Kohlenwasserstoff typisch [Tibbit 1976]. Weiterhin erkennt man die Bande der Streckschwingung der Carbonylgruppe. Auch diese ist für Plasmapolymere typisch. Sie entsteht, wenn Luftsauerstoff an die freien Radikale in der Polymerschicht addiert [Yasuda 1985].

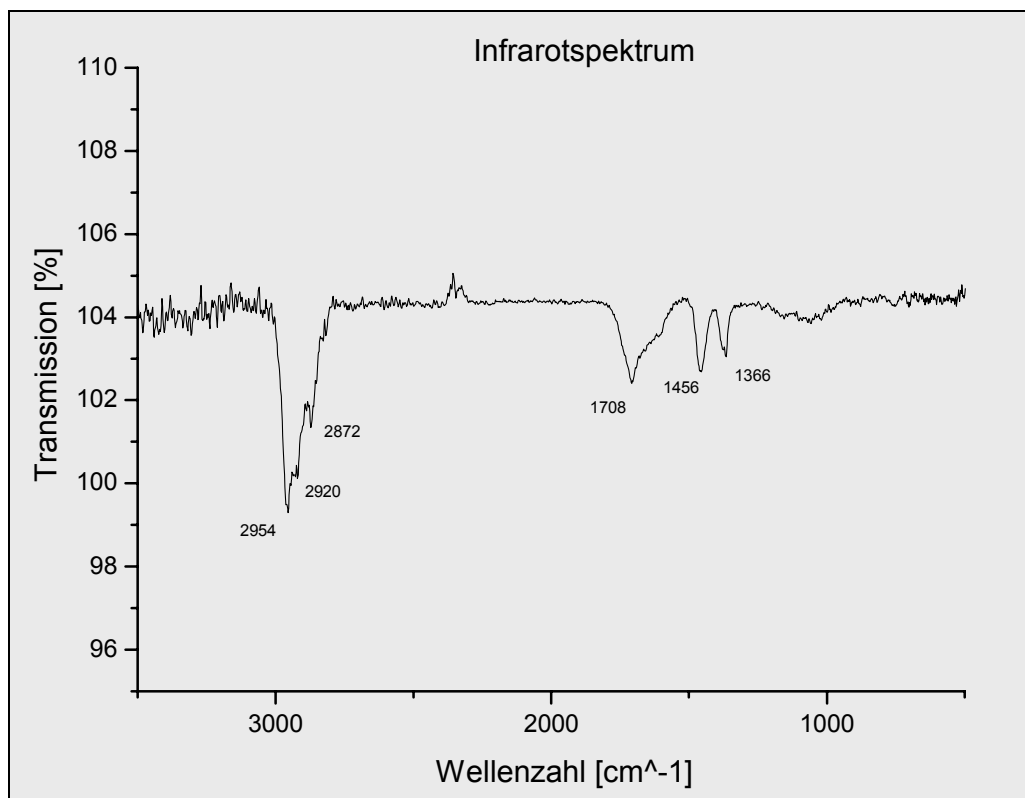


Abbildung 8.1: Infrarotspektrum einer Schicht aus plasmapolymisiertem Isobuten

Für plasmapolymisiertes Isobuten ist ein identisches IR-Spektrum gemessen worden [Denes 1997]. Im Vergleich zu dieser Literaturstelle sind bei dem hier gezeigten Spektrum aufgrund der geringen Intensität die Banden bei Wellenzahlen kleiner als 1300 cm⁻¹ nur schwach ausgeprägt und daher nicht zuzuordnen.

Tabelle 8.2: Zuordnung der Banden der Schicht aus Isobuten

Position [cm ⁻¹]	Zuordnung	Literaturstelle
2954	ν_s CH ₃ -Gruppe (sym. Valenz)	[Günzler 1990]
2920	ν_{as} CH ₂ -Gruppe (antisym. Valenz)	[Günzler 1990]
2872	ν_{as} CH ₃ -Gruppe (antisym. Valenz)	[Günzler 1990]
1708	ν_s C=O-Gruppe (sym. Valenz)	[Günzler 1990]
1456	δ_s CH ₂ -Gruppe (sym. Deformation)	[Günzler 1990]
	δ_{as} CH ₃ -Gruppe (antisym. Deformation)	[Günzler 1990]
1366	δ_s CH ₃ - Gruppe (sym. Deformation)	[Günzler 1990]

8.2 Beschichtung der ZrO₂-Nanopartikel mit den Nebenprodukten

8.2.1 Versuchsdurchführung

Für diese Experimente wird der in Kapitel 6.5 beschriebene Aufbau verwendet. Es wird kein zusätzliches Monomer eingeleitet. Zu der Synthese der ZrO₂-Partikel wird die in Kapitel 7 ermittelte optimale Temperatur von 1100°C im Heißwandreaktor eingestellt. In der Plasmazone wird ein Plasma gezündet, das einmal kontinuierlich brennt oder mit unterschiedlichen Duty-Cycles gepulst wird. Die Parameter sind in Tabelle 8.3 dargestellt. Diese Parameter der gepulsten Plasmen sind an verschiedene Literaturquellen angelehnt, in denen plasmapolymersierte Schichten hergestellt worden sind, die je nach Pulsparametern mehr oder weniger funktionelle Gruppen enthalten. Diese Parameter werden in den gleichen Bereichen auch für die weiteren Beschichtungsexperimente verwendet. Wie in Kapitel 6.5 geschildert, werden Partikel einmal an der Position 1, also vor der Plasmazone, und an der Position 2 aus dem Sammler hinter der Plasmazone gewonnen. Das Pulver von Position 1 sollte folglich unbeschichtet sein, während die Partikel aus dem Sammler mit einer Polymerschicht umhüllt sind. Jeder Versuch hat eine Dauer von 90 min.

Tabelle 8.3: Plasmaparameter der Beschichtungsexperimente

	Eingekoppelte Leistung [W]	Ein-Phase [ms]	Aus-Phase [ms]	Periode [ms]	Duty Cycle [%]	Durchschnitts- Leistung [W]
Kont.	47	-	-	-	100	47
Puls 10/40	105	10	30	40	25	26,3
Puls 1/40	99	1	39	40	2,5	2,5

8.2.2 Ergebnisse

An der Position 1 aus dem vorderen Flansch werden 20-60 mg Pulver abgeschieden. Die Partikel sind absolut farblos und haben den Charakter eines Aerogels. Das ist typisch für

Nanopartikel, die mit der CVS-Anlage hergestellt werden [Winterer 2002]. Im Sammler (Position 2) werden 350-400 mg Pulver während der Versuchszeit abgeschieden. Diese Pulver sind leicht gelblich gefärbt, was für Polymer-beschichtete Nanopartikel typisch ist, die mit diesem Verfahren hergestellt werden [Schallehn 2003]. Die Intensität der Gelbfärbung wird dabei mit abnehmendem Duty-Cycle immer geringer. Das heißt, bei einem kontinuierlichen Plasma ist die Gelbfärbung am intensivsten und bei einem Puls 1/40 am schwächsten.

Abbildung 8.2 zeigt ein Diffraktogramm des Pulvers von der Position 2, das bei kontinuierlichem Plasma synthetisiert worden ist. Es stimmt vollkommen mit dem Diffraktogramm der Abbildung 7.1 überein und zeigt nanokristallines, tetragonales Zirkonoxid. Außerdem sind keine weiteren kristallinen Phasen vorhanden. Es ist keine Beeinflussung der Synthese der ZrO_2 -Nanopartikel durch das Plasma zu erkennen. Das amorphe Polymer kann mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden. Auch die Diffraktogramme aller anderen Proben zeigen das nanokristalline Zirkonoxid.

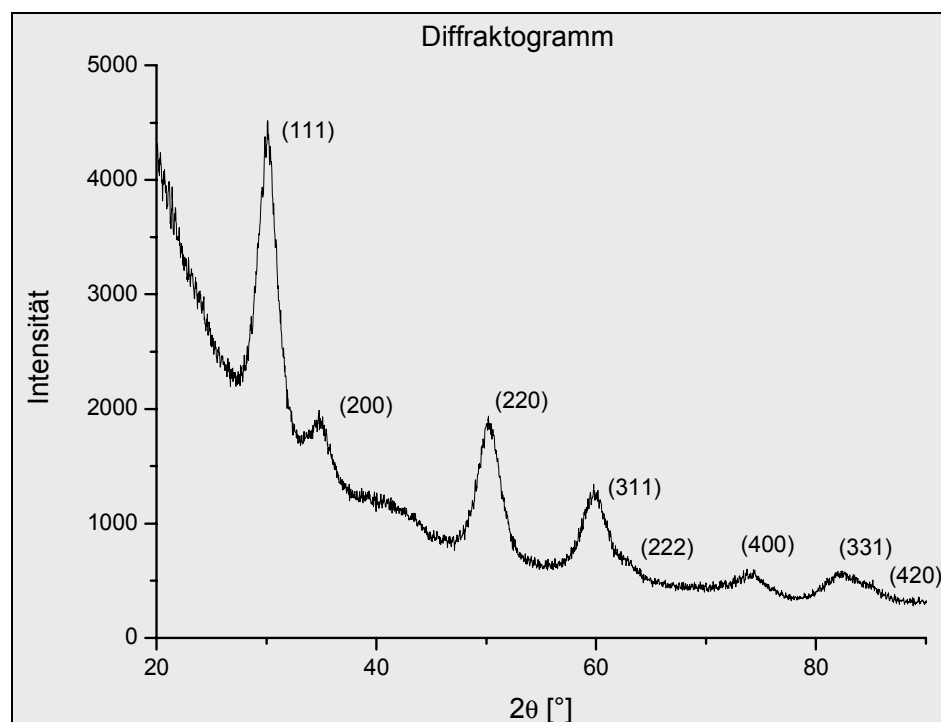


Abbildung 8.2: Röntgendiffraktogramm von ZrO_2 von der Position 2 (kont. Plasma)

Die Tabelle 8.4 zeigt die Korngrößen des ZrO_2 bestimmt durch XRD und die Partikelgrößen ermittelt aus den Messungen der Stickstoffadsorption (BET) der Proben, die an den Positionen 1 und 2 gewonnen werden. Mit Hilfe der XRD kann nur die Größe eines kristallinen Kerns (Korngröße) ermittelt werden. Die Größe eines Partikels, der aus einem kristallinen Kern und einer amorphen Polymerhülle besteht, kann aus den BET-Messungen bestimmt werden.

Sind die Partikel in der Plasmazone beschichtet worden, dann sollten die BET-Messungen der Proben von der Position 2 größere Partikeldurchmesser ergeben als an der Position 1. Gleichzeitig müsste die Korngröße mit der Partikelgröße der unbeschichteten Nanopartikel von der Position 1 übereinstimmen.

Tabelle 8.4: Korngröße des ZrO₂ (Durchmesser) bestimmt durch XRD und die Partikelgrößen der Proben von den Positionen 1 und 2 gewonnen aus BET Messungen

	Puls 1/40	Puls 10/40	Kontinuierlich
Korngröße (XRD) [nm]	3,8	3,9	3,9
Partikelgröße Position 1 (BET) [nm]	4,5	4,8	4,1
Partikelgröße Position 2 (BET) [nm]	4,7	6,1	4,8

Die Werte zeigen in allen Fällen für die Nanopartikel aus dem Sammler größere Partikeldurchmesser. Die Partikelgrößen an der Position 1 ermittelt durch BET sind etwas größer als die ermittelten Korngrößen, was aber auch für das reine ZrO₂ der Fall ist (siehe Tabelle 7.1). Allerdings sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Partikeldurchmessern so gering, dass diese auch auf Messfehler zurückgeführt werden können. Die Daten zeigen somit eine Tendenz, die auf eine Beschichtung der Partikel hindeutet.

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie kann gezeigt werden, dass es durch das Plasma zu einer Polymerbildung kommt. Sämtliche Pulver, die an Position 1 abgeschieden werden, zeigen IR-Spektren, die mit dem von reinem ZrO₂ übereinstimmen (siehe Abbildung 7.3). Einzig die Bande bei 1350 cm⁻¹ ist bei den Pulvern hier nicht so stark ausgeprägt. Im Unterschied zu dem ZrO₂ der Abbildung 7.3, das aus dem Sammler entnommen ist, sind diese Partikel an der Position 1 abgeschieden worden, also direkt hinter dem Heißwandreaktor. Dadurch könnten die adsorbierten Bikarbonat-Spezies etwas verringert sein, was zu einer weniger intensiven Bande führen würde. Folglich scheidet sich an der Position 1 im Reaktor reines, unbeschichtetes Zirkondioxid ab.

Die Abbildung 8.3 zeigt die IR-Spektren der ZrO₂-Partikel, die bei den unterschiedlichen Plasmabedingungen hergestellt worden sind. Zur besseren Vergleichbarkeit wird ein IR-Spektrum des normalen ZrO₂ hinzugefügt, das an der Position 1 abgeschieden wird. Die Darstellung beschränkt sich aufgrund einer besserer Übersichtlichkeit auf die Bereiche, in denen Schwingungen eines Plasmapolymers absorbieren. Zusätzlich zu den hier dargestellten Banden zeigen alle Spektren die Absorptionen der ZrO₂-Festkörper-Schwingungen bei kleinen Wellenzahlen und die der Valenzschwingung des adsorbierten

Wassers. Auf diese breite Bande ist die abfallende Intensität bei den hohen Wellenzahlen in der Abbildung zurückzuführen.

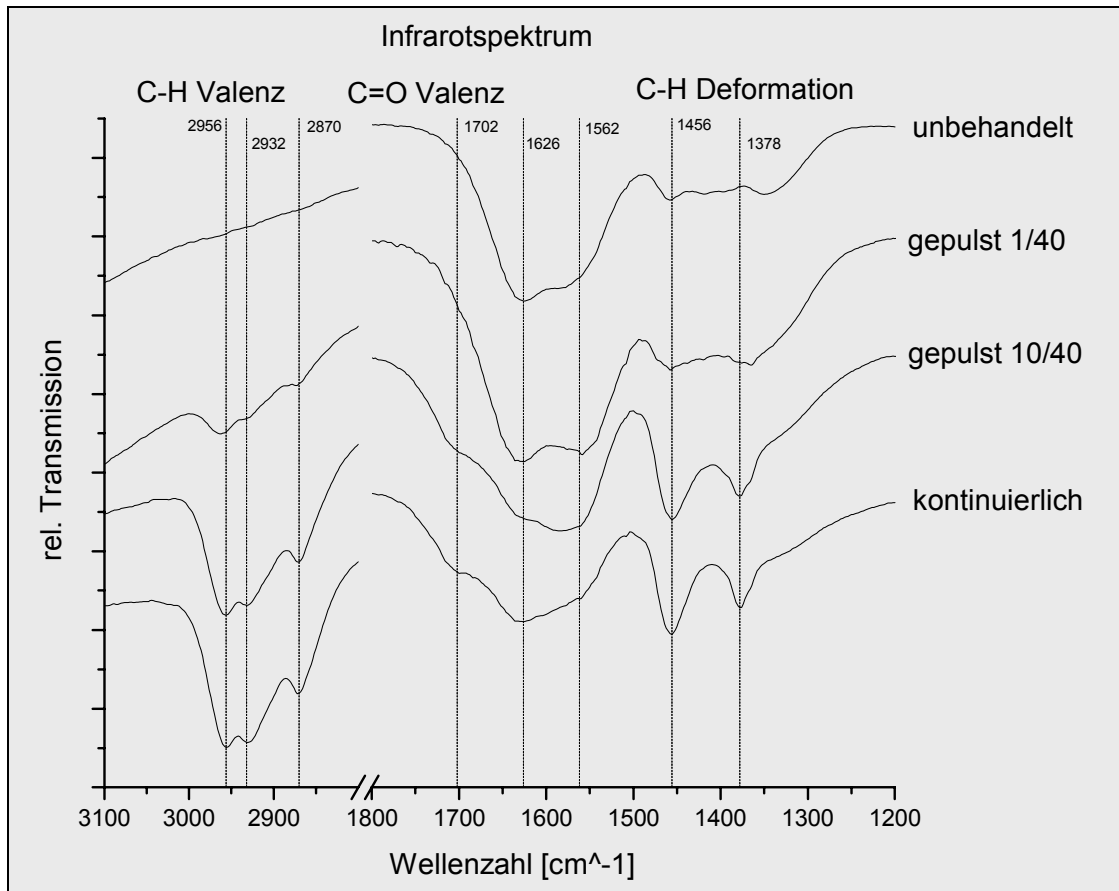


Abbildung 8.3: Infrarotspektrum eines Pulvers von der Position 1 (unbehandelt) und den drei bei den verschiedenen Plasmabedingungen hergestellten Partikeln von Position 2

Eine Zuordnung der Banden zeigt die Tabelle 8.5. Es ist deutlich zu erkennen, dass durch die Plasmabehandlung die Banden der Valenz- und Deformationsschwingungen von CH₂- und CH₃-Gruppen entstehen. Es kommt durch das Plasma zu einer Polymerbildung.

Tabelle 8.5: Zuordnung der Banden der plasmabehandelten ZrO₂-Nanopartikel

Position [cm ⁻¹]	Zuordnung	Literaturstelle
2956	ν_s CH ₃ -Gruppe (sym. Valenz)	[Günzler 1990]
2932	ν_{as} CH ₂ -Gruppe (antisym. Valenz)	[Günzler 1990]
2870	ν_{as} CH ₃ -Gruppe (antisym. Valenz)	[Günzler 1990]
1702	ν_s C=O-Gruppe (sym. Valenz)	[Günzler 1990]
1626	δ OH (Deformation)	[Bokhimi 1998; Hesse 1991]
1562	ν COO ⁻ Carboxylat (Valenz)	[Ouyang 1997; Jung 2000]
1456	δ_s CH ₂ -Gruppe (sym. Deformation)	[Günzler 1990]
	δ_{as} CH ₃ -Gruppe (antisym. Deformation)	[Günzler 1990]
1378	δ_s CH ₃ - Gruppe (sym. Deformation)	[Günzler 1990]

Die Banden des Polymers werden dabei mit zunehmender durchschnittlicher Plasmaleistung immer intensiver. Das bedeutet, je höher die Plasmaleistung desto mehr Polymer entsteht. Die neu entstehenden Banden stimmen vollständig mit den Banden überein, die ein Plasmapolymer aus Isobuten hervorruft (vergleiche Abbildung 8.1). Die IR-Untersuchungen zeigen, dass aus den Nebenprodukten der Zersetzung des Precursors ein Polymer hergestellt werden kann. Ob die ZrO_2 -Nanopartikel tatsächlich durch das Polymer beschichtet sind, kann nur mit dem hochauflösenden TEM nachgewiesen werden.

Die Abbildung 8.4 zeigt eine hochauflösende TEM-Aufnahme der ZrO_2 -Nanopartikel, die bei kontinuierlichem Plasma aus dem Sammler gewonnen werden. Deutlich sind die Netzebenen der kristallinen ZrO_2 -Kerne erkennbar. Um diese herum befindet sich eine amorphe Hülle, die nur von dem Polymer herrühren kann, das durch die IR-Spektren nachgewiesen worden ist. Auf diese Hülle wird in der Abbildung durch Pfeile hingewiesen.

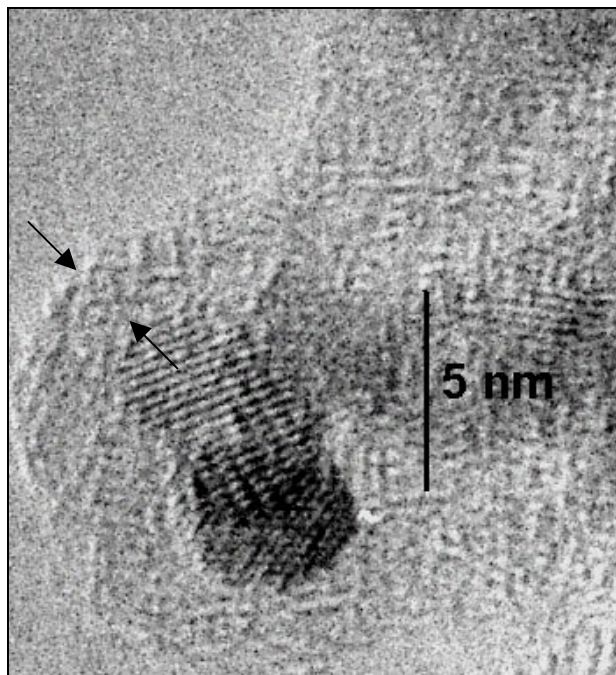


Abbildung 8.4: Hochauflösende TEM-Aufnahme von ZrO_2 -Nanopartikeln, die durch ein kontinuierliches Plasma beschichtet worden sind (Position 2). Die amorphe Polymerhülle wird durch die Pfeile verdeutlicht.

Im Vergleich dazu lässt sich um die Nanopartikel, die bei dem gleichen Versuch an der Position 1 abgeschieden worden sind, keine amorphe Hülle erkennen (Abbildung 8.5).

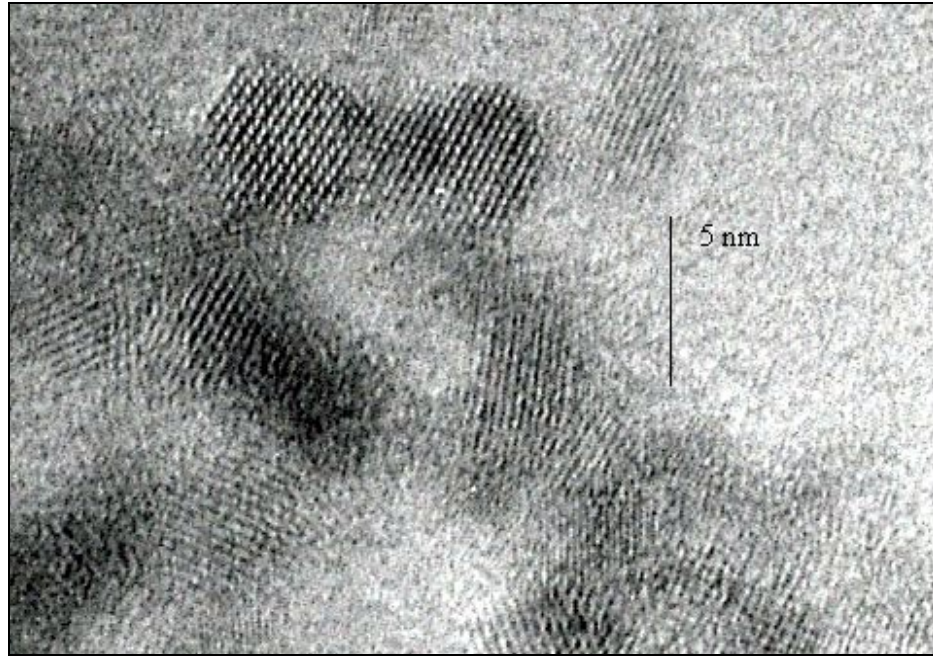


Abbildung 8.5: Hochauflösende TEM-Aufnahme von ZrO_2 -Nanopartikeln, die bei kontinuierlichem Plasma an Position 1 abgeschieden werden.

Die Netzebenen des kristallinen Zirkondioxids gehen bis an den Rand der Teilchen, was bei den beiden Teilchen am oberen Rand der Aufnahme klar erkennbar ist.

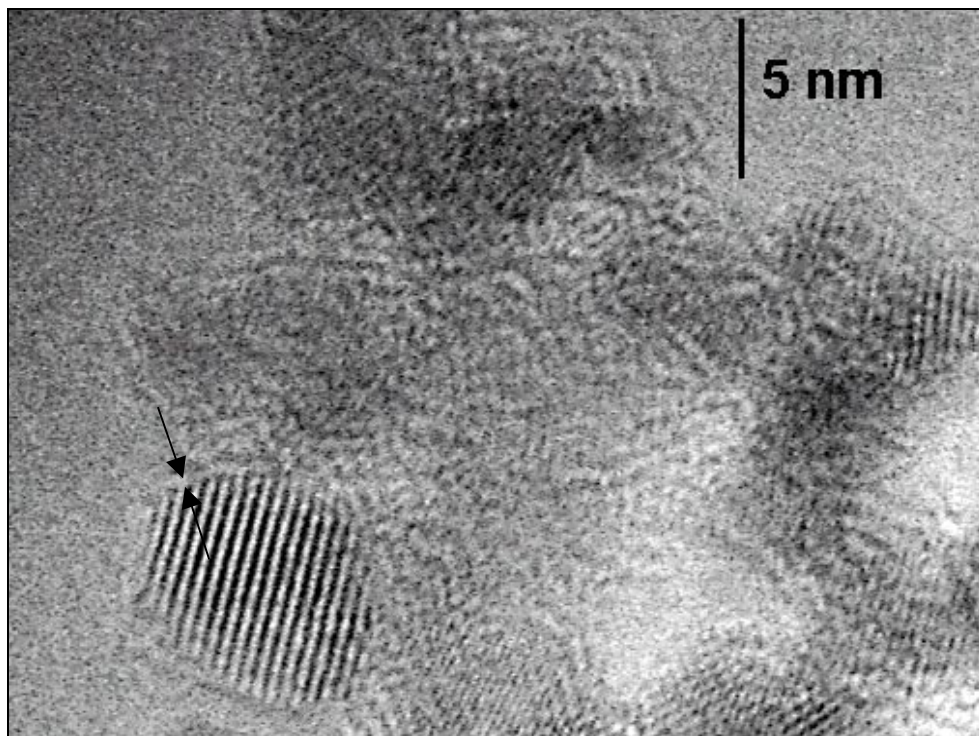


Abbildung 8.6: Hochauflösende TEM-Aufnahme von ZrO_2 -Nanopartikeln, die mit einem gepulsten Plasma 10/40 beschichtet worden sind. Die amorphe Polymerhülle wird durch die Pfeile verdeutlicht.

Auch um die Partikel, die mit dem gepulsten Plasma 10/40 behandelt worden sind, lässt sich mit dem TEM eine amorphe Schicht nachweisen (Abbildung 8.6). Besonders im Vergleich mit den unbeschichteten Pulvern ist der Unterschied deutlich zu erkennen.

Bei den Nanopartikeln, die mit dem schwächsten gepulsten Plasma (1/40) behandelt worden sind, ist im TEM keine Polymerbeschichtung nachweisbar, obwohl in dem IR-Spektrum kleine Banden von Polymerbausteinen zu erkennen sind. Wird allerdings der starke Rückgang der Schichtdicke von einer Beschichtung mit kontinuierlichem Plasma zu einer Beschichtung mit einem Puls 10/40 betrachtet, dann ist es durchaus nachvollziehbar, dass es bei noch kürzeren Ein-Phasen nicht mehr zu einer Polymerbeschichtung kommt.

Auch die XPS-Spektren sprechen für eine Beschichtung der Nanopartikel (siehe Abbildung 8.7). Der Kohlenstoffpeak ist bei diesem Spektrum im Vergleich zum Spektrum des reinen ZrO_2 deutlich intensiver. Die gleichzeitige Abnahme der Signale des Zirkoniums und des Sauerstoffs deutet auf eine Beschichtung der Nanopartikel hin.

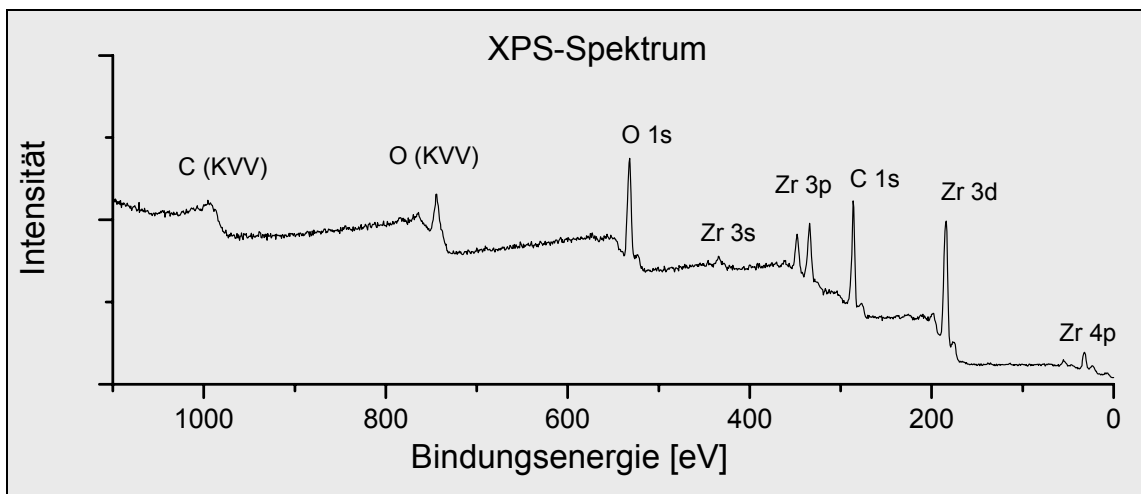


Abbildung 8.7: XPS-Spektrum von ZrO_2 -Nanopartikeln, die mit den Precursorresten gepulst (10/40) beschichtet worden sind

Durch die Polymerbeschichtung der ZrO_2 -Nanopartikel ändern sich auch die Dispergiereigenschaften. Sämtliche ZrO_2 -Nanopartikel, die an der Position 1 entnommen worden sind, lassen sich wie das normale ZrO_2 auch sehr gut in leicht saurem Wasser dispergieren. Durch polare, organische Lösemittel, wie etwa Aceton, werden diese unbeschichteten Partikel zwar benetzt, allerdings lassen sich die Partikel nicht dispergieren. Die durch dynamische Lichtstreuung bestimmte Partikelgrößenverteilung zeigt kaum Teilchen, die kleiner als $1\ \mu\text{m}$ sind. Nach kurzer Zeit setzen sich die Partikel ab.

Das Verhalten der beschichteten Partikel gegenüber den verschiedenen Dispersionsmedien hängt von den Plasmabedingungen ab und unterscheidet sich teilweise stark von dem der unbeschichteten ZrO_2 -Nanopartikel. In seinem Dispergierverhalten den unbeschichteten Partikeln sehr ähnlich ist das ZrO_2 -Pulver, das mit einem Plasmapulver 1/40 behandelt worden ist. Diese Partikel sind in Wasser dispergierbar. Die mittlere Partikelgröße hat sich aber auf etwa 140 nm vergrößert (Abbildung 8.8). Im Vergleich zum reinen ZrO_2 in Abbildung 7.2 sind vor allem mehr große Teilchen in der Dispersion vorhanden. Durch Ethanol oder Aceton ist auch dieses Pulver benetzbar, allerdings sind die Partikel kaum unter 1 μm dispergierbar.

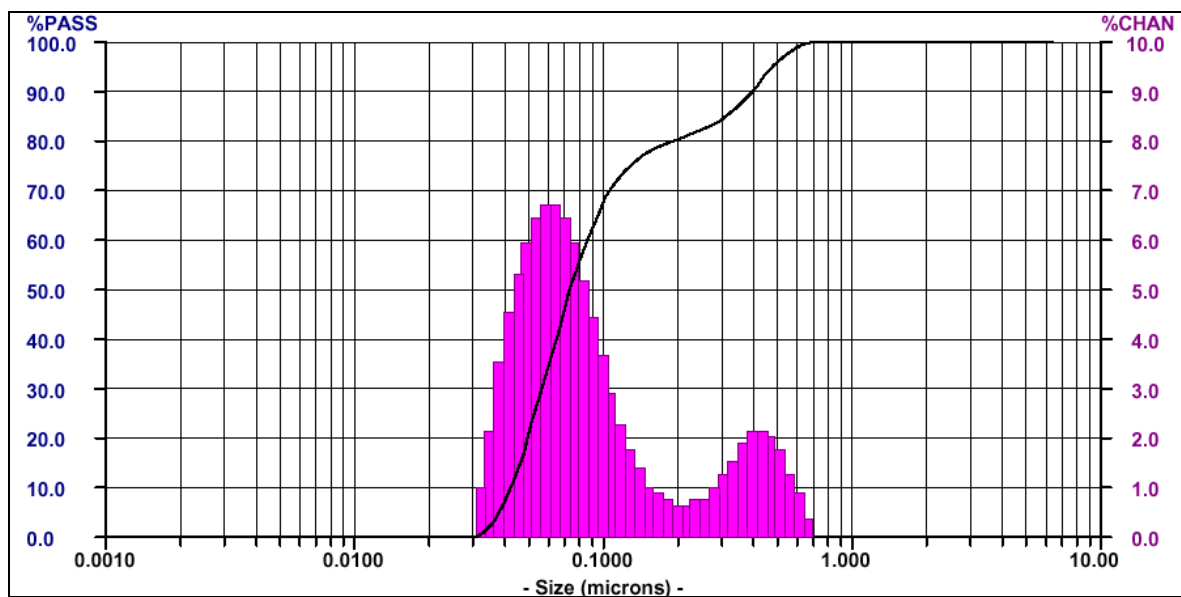


Abbildung 8.8: Volumenbezogene Partikelgrößenverteilung einer Dispersion von ZrO_2 , das mit einem Plasmapulver von 1/40 behandelt worden ist, in 0,01 n HCl gemessen mit dynamischer Lichtstreuung

Die Oberflächeneigenschaften der Partikel aus den Versuch mit einem Plasmapulver 10/40 und einem kontinuierlichen Plasma haben sich im Vergleich zu den unbeschichteten Pulvern stark verändert. Diese Partikel sind durch Wasser nicht mehr benetzbar. Wird versucht, diese beschichteten ZrO_2 -Nanopartikel in Wasser einzurühren oder mit Hilfe der Ultraschallsonotrode zu dispergieren, dann werden die Partikel vom Wasser nicht umhüllt, sondern schwimmen auf der Oberfläche. Dieses zeigt den starken hydrophoben Charakter der Beschichtung. Durch die organischen Lösemittel Aceton und Ethanol lassen sich die Partikel benetzen, dispergierbar sind sie in diesen Medien allerdings nicht, wie die Abbildung 8.9 als Beispiel für eine sehr schlechte Dispersion zeigt.

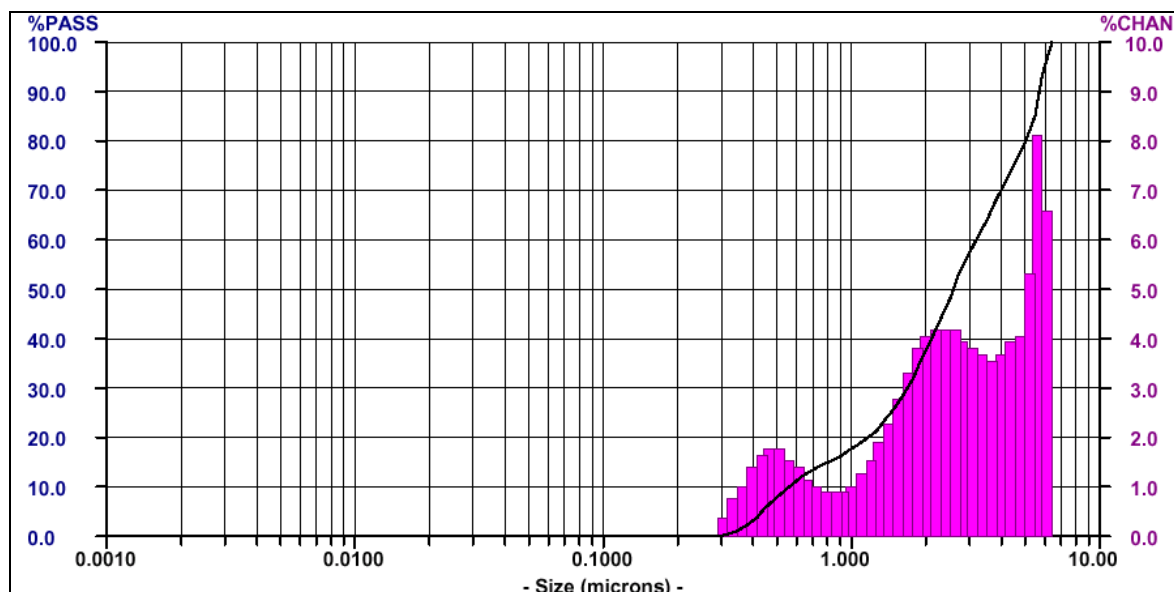


Abbildung 8.9: Volumenbezogene Partikelgrößenverteilung einer Dispersion von ZrO₂, das mit einem kontinuierlichen Plasma beschichtet worden ist, in Aceton gemessen mit dynamischer Lichtstreuung

Auch in unpolareren, organischen Lösemitteln wie Isobutylacetat oder Heptan sind diese Partikel nicht dispergierbar. Eine Zusammenfassung der Dispergiereigenschaften zeigt die Tabelle 8.6. Durch einen Doppelstrich ist die Kombination bezeichnet, bei der sich die Partikel durch das Dispergiermittel nicht benetzen lassen. Sind Partikelgrößen im Bereich von 1 µm und größer, kann nicht mehr von einer Dispergierbarkeit der Teilchen gesprochen werden, da diese mit der Zeit zu Boden sinken und sich so die feste und die flüssige Phase trennen. Diese Zusammenstellung macht deutlich, dass die Partikel ihre Oberflächeneigenschaften verändert haben, indem sie hydrophob geworden sind. Allerdings ist es nicht gelungen, die Dispergierbarkeit auf organische Lösemittel zu übertragen. Die beschichteten Nanopartikel haben somit in Bezug auf die Dispergierbarkeit ihre nanospezifischen Eigenschaften verloren.

Tabelle 8.6: volumengemittelte Partikelgrößen in Nanometern der beschichteten ZrO₂-Nanopartikel in verschiedenen Dispergiermedien (-- : keine Benetzbarkeit; >1000 : keine Dispergierbarkeit)

	Wasser [nm]	Ethanol [nm]	Aceton [nm]
Kontinuierlich	--	>1000	>1000
Puls 10/40	--	>1000	>1000
Puls 1/40	136	>1000	>1000

Die Ergebnisse der Dispergierversuche korrelieren gut mit den Beobachtungen aus den TEM-Aufnahmen. Ein hydrophobes Verhalten zeigen die Partikel, bei denen durch die TEM-Aufnahmen eine Beschichtung nachgewiesen werden konnte. Die

Polymerbeschichtung aus den Nebenprodukten der Zersetzung des Precursors verändert damit die Oberflächeneigenschaften der Partikel dramatisch. Es ist dabei unerheblich wie dick die Polymerschicht um die Partikel ist, da auch die Partikel, die mit dem Puls 10/40 beschichtet worden sind, stark hydrophobe Eigenschaften zeigen.

Bei dem ZrO_2 -Pulver, das mit einem Plasmapulss 1/40 behandelt worden ist, kann im TEM keine Hülle um die Partikel erkannt werden. Auch das Dispergierverhalten lässt nicht auf eine vollständige Umhüllung der Partikel schließen. Die BET-Messungen der Proben von den Positionen 1 und 2 unterstützen dieses, da zwischen unbehandelten und plasmabehandelten Partikeln fast keine Zunahme des Durchmessers zu erkennen ist. Das IR-Spektrum zeigt zwar, dass auch durch den geringen Plasmapulss ein Polymer entsteht, aber dieses scheint die Partikel nicht zu umhüllen. Es liegt vielmehr zwischen und neben den Partikeln vor und könnte zum Beispiel auch die etwas schlechtere Dispergierbarkeit dieser Teilchen in Wasser hervorrufen.

8.3 Diskussion und Zusammenfassung

Die Beschichtungsversuche an Glassubstraten zeigen, dass sich aus Isobuten ein Plasmapolymere abscheiden lässt. Aus dem zweiten möglichen Nebenprodukt der Zersetzung des Precursors, dem tert-Butanol, lassen sich durch die Plasmapolymereisation keine Schichten deponieren. Auch eine Kombination von tert-Butanol und Isobuten führt bei den hier verwendeten Massenflüssen nicht zu einer Schichtabscheidung.

Die Versuche in der CVS-Anlage mit einer zusätzlichen Plasmazone, um die ZrO_2 -Nanopartikel mit einer Polymerhülle zu beschichten, zeigen zum einen, dass die Bildung der kristallinen ZrO_2 -Nanopartikel in dem Heißwandreaktor durch eine dahinter liegende Plasmazone nicht beeinflusst wird. Wie zu erwarten war, entstehen immer noch einphasig, tetragonale ZrO_2 -Nanopartikel. Weiterhin ist klar geworden, dass direkt hinter dem Heißwandreaktor noch vor der Plasmazone (Position 1) reines, nanokristallines ZrO_2 abgeschieden wird. Durch den Vergleich dieser Partikel mit dem Pulver, das nach dem Durchströmen der Plasmazone aus dem Sammler gewonnen wird (Position 2), lässt sich direkt erkennen, in welcher Weise die Nanopartikel durch die Plasmapolymereisation verändert werden.

Aus den zusammengeführten Resultaten der einzelnen Analysemethoden, vor allem der FTIR, TEM und der Dispergierversuche, wird klar erkennbar, dass die ZrO_2 -Nanopartikel durch ein kontinuierliches und ein gepulstes Plasma mit einem Duty-Cycle von 25% (10/40) mit einer Polymerschicht umhüllt werden. Diese Polymerbeschichtung ändert die Oberflächeneigenschaften der ZrO_2 -Nanopartikel. Sie verlieren dabei ihren hydrophilen

Charakter, der sich in einer Dispergierbarkeit in Wasser ausdrückt, und werden durch die Beschichtung hydrophob. Die Dicke der Polymerhülle um die Partikel ist dabei durch die Plasmabedingungen einstellbar. Je höher der Duty-Cycle und damit die durchschnittlich eingekoppelte Leistung, desto dicker ist die Polymerschicht. Für eine Änderung der Dispergiereigenschaften ist bereits eine dünne, aber geschlossene Polymerhülle ausreichend. Bei einem sehr kurzen Puls kommt es nicht zu einer vollständigen Umhüllung der Partikel. Solche Pulver zeigen dementsprechend auch keine Änderung ihrer Dispergiereigenschaften.

Als Monomer für diese Polymerschicht dienen die Zersetzungsprodukte des Precursors ZTB. Die IR-Spektren der beschichteten Partikel stellen sich bei genauerer Betrachtung als eine Kombination aus dem Spektrum unbeschichteter Partikel und einer plasmapolymerisierten Schicht aus Isobuten dar. Das legt den Schluss nahe, dass auch die Polymerschichten um die Partikel aus dem Isobuten aufgebaut werden, einem Nebenprodukt bei der Entstehung des ZrO_2 aus dem Precursor.

In Kapitel 8.1 ist gezeigt worden, dass es bei dem Zusatz eines anderen Nebenprodukts, tert-Butanol, zu dem schichtbildenden Isobuten nicht zur Deposition einer Polymerschicht kommt. Das führt zu einem offensichtlichen Widerspruch. Der Precursor ZTB zerfällt in die zwei Nebenprodukte Isobuten und tert-Butanol, aus denen sich im Plasma keine Schicht abscheidet. Trotzdem werden die ZrO_2 -Nanopartikel mit einer Polymerschicht umhüllt, die von ihrem Aufbau her mit einer Schicht aus plasmapolymerisiertem Isobuten übereinstimmt. Hierzu gibt es zwei mögliche Erklärungen. Zum einen könnten die Massenflüsse bei den Beschichtungsversuchen an Substraten sich stark von denen unterscheiden, die bei der Zersetzung des ZTB beim CVS-Prozess auftreten (laut Gleichung (6.5) je gleiche Anzahl Moleküle des Isobuten und tert-Butanol). Das könnte vor allem daran liegen, dass sich die Massenflüsse der beiden Monomere bei den Beschichtungsversuchen an Substraten kaum regeln ließen, so dass das tert-Butanol deutlich im Überschuss vorgelegen haben könnte und so die Schichtabscheidung stärker gehemmt hat als dies bei dem CVS-Prozess der Fall ist.

Die andere Möglichkeit ist, dass die beiden Zersetzungsprodukte des ZTB bei der Bildung von ZrO_2 -Nanopartikeln nicht zu gleichen Anteilen entstehen. Eine entsprechende Beobachtung ist durch Massenspektrometrie bei der Bildung von Schichten aus Zirkonoxid gemacht worden [Cameron 1999]. Hier sind nur sehr geringe Mengen des tert-Butanol nachgewiesen worden. Als eine mögliche Erklärung wird angegeben, dass das tert-Butanol wieder auf dem Zirkondioxid adsorbiert und sich anschließend über eine β -Hydrid-Eliminierung zersetzt (siehe auch Gleichung (6.7)). Bei dieser Eliminierung entsteht Isobuten und eine Oberflächenhydroxylgruppe auf dem Zirkondioxid. Durch diese Reaktion wird also das Übergewicht des Isobuten gleich zweifach gefördert: durch die

Abnahme des tert-Butanol und die gleichzeitige Entstehung des Isobuten. Diese Reaktion kann umso öfter ablaufen je mehr ZrO_2 -Oberflächen zur Verfügung stehen, die eine Hydroxylgruppe tragen können. Da bei dem CVS-Prozess Nanopartikel entstehen, bei denen bis zu 50 % aller Atome an der Oberfläche liegen, wird ein großer Anteil des tert-Butanols auf diese Weise in Isobuten umgewandelt. Dadurch ergibt sich ein starkes Übergewicht an Isobuten bei den entstehenden Nebenprodukten, das in der anschließenden Plasmazone als Polymerschicht auf den Partikeln abgeschieden werden kann.

Die problemlose Entstehung von Polymerschichten im Plasma sowohl unter kontinuierlichen als auch gepulsten Bedingungen und die teilweise große Schichtdicke sprechen eher für einen hohen Anteil an einem leicht zu vernetzenden Monomer und daher für den zweiten Erklärungsansatz.

